তাপগতিতত্ত্ব

[THERMODYNAMICS]

অশোক ঘোষ

পদার্থবিদ্যা বিভাগ, দুর্গাপুর গভর্নমেণ্ট কলেজ

পশ্চিমবঙ্গ রাজ্য পুস্তক পর্ষদ

(পশ্চিমবঙ্গ সরকারের একটি সংস্থা)

লেখকের নিবেদন

রাজ্য পুস্তক পর্ষদের পক্ষ থেকে যখন মাতৃভাষায় তাপগতিতত্ত্বের উপর সাম্মানিক শ্রেণীর পাঠোপযোগী পুস্তক রচনার অনুরোধ আসে তখন খুব দ্বিধাগ্রস্ত চিত্তে সেই দায়িত্ব নিতে রাজী হই। শিক্ষাদান সর্বস্তরে মাতৃভাষায় হওয়া উচিত বলেই মেনে এসেছি। সেই কারণে বিষয়বস্তুর দুরূহতা ও ভাষার প্রতিবন্ধকতা সত্ত্বেও পিছিয়ে যাওয়া সম্ভব হয়নি।

আমার সীমিত ক্ষমতায় আমি চেষ্টা করেছি, বইখানি যাতে ছাত্রদের কাছে 'টেক্স্ট বই' হিসাবে গ্রহণযোগ্য হয়। এই কারণে বিষয়-সূচীর প্রত্যেকটি অংশেই সমান গুরুত্ব দেওয়া হয়েছে এবং যুক্তি ও তথ্যের অভাব ঘটিয়ে আলোচনাকে অহেতুক সহজ ক'রে তুলবার প্রবণতাকে সাধ্যমতো পরিহার করা হয়েছে। নির্দিষ্ট পাঠ্যসূচীর মধ্যে আলোচনা সীমাবদ্ধ রাখা কয়েকটি ক্ষেত্রে সম্ভব হয়নি—বইখানির কলেবর বৃদ্ধি পাওয়ার এটাও একটা কারণ। বইখানি রচনাকালে প্রচলিত সমস্ত পাঠ্যপুস্তকের সাহায্য নেওয়া হয়েছে। পরিভাষার জন্য সংসদের বাংলা অভিধান ও কলিকাতা বিশ্ববিদ্যালয় কর্তৃক প্রকাশিত 'বৈজ্ঞানিক পরিভাষা'-র সাহায্য নিয়েছি। পূর্বসূরীদের ব্যবহৃত পরিভাষাও নিঃসংকোচে ব্যবহার করেছি। অনন্যোপায় হয়ে অনেক ক্ষেত্রে পরিভাষা নিজেকেই তৈরী ক'রে নিতে হয়েছে—সেগুলি গ্রহণযোগ্য কিনা তার বিচারের ভার পাঠকের উপর।

প্রেসিডেন্সী কলেজের পদার্থবিদ্যা বিভাগের অধ্যাপক ডঃ শ্যামল সেনগুপ্ত প্রথম থেকে নানা বিষয়ে উপদেশ দিয়ে এবং সর্বোপরি এই বইয়ের পাণ্ডুলিপি পড়ে তাঁর মতামত ব্যক্ত ক'রে আমাকে ঋণী করেছেন। যে নিষ্ঠা ও তৎপরতার সঙ্গে প্রেসিডেন্সী কলেজের পদার্থবিদ্যা বিভাগের অধ্যাপক ডঃ অমলকুমার রায়চৌধুরী পাণ্ডুলিপি পরীক্ষা করেছেন এবং তাঁর সুচিন্তিত মতামত দিয়ে আমাকে সাহায্য করেছেন, তা একমাত্র তাঁর মতো প্রথিতযশা অধ্যাপকের পক্ষেই সম্ভব। কয়েকটি ক্ষেত্রে ডঃ সেনগুপ্ত ও ডঃ রায়চৌধুরীর মূল্যবান সংযোজন আমি কৃতজ্ঞ চিত্তে স্মরণ করছি। মৌলানা আজাদ কলেজ ও হুগলি মহসীন কলেজে শিক্ষকতা কালে সেখানকার সাম্মানিক শ্রেণীর ছাত্র-ছাত্রীরা বিভিন্ন সময়ে প্রশ্ন তুলে আমাকে সতর্ক রেখেছে—তাদের পরোক্ষ ভূমিকা উল্লেখ না করলে অন্যায় হবে। বইখানির মুদ্রণ-কার্যে মেসার্স কে. পি. বসু প্রিন্টিং ওয়ার্কসের কর্মিবৃন্দ—বিশেষভাবে

শ্রীসুভাষচন্দ্র ঘোষ অত্যন্ত যোগ্যতার সঙ্গে তাঁদের দায়িত্ব পালন করেছেন। রাজ্য পুস্তক পর্ষদের মুখ্য প্রশাসন আধিকারিক ও কর্মীদের কাছ থেকে প্রয়োজনীয় মুহূর্তে সহযোগিতা পেয়েছি। সকলকে আমার ধন্যবাদ জানাই।

প্রথম সংস্করণে কোন পুস্তকই বোধ হয় নির্ভুলভাবে প্রকাশ করা সম্ভব নয়। প্রশ্নমালায় কয়েকটি ক্ষেত্রে অনবধানতার কারণে কিছু ভুল রয়ে গেছে—উত্তরমালায় সেগুলিকে সংশোধন করা সম্ভব হ'ল। পরিশেষে জানাই এই পুস্তকের প্রত্যেকটি সমালোচনাই যথাযোগ্য মর্যাদা সহকারে বিবেচিত হবে। আমার এ প্রয়াস ছাত্রদের প্রয়োজনে লাগলে পরিশ্রম সার্থক মনে ক'রব।

পদার্থবিদ্যা বিভাগ
দুর্গাপুর গভর্নমেণ্ট কলেজ

বিনীত
অশোক ঘোষ

বিষয়-সূচী

প্রথম পরিচ্ছেদ : তাপগতিতত্ত্ব সম্পর্কে প্রাথমিক আলোচনা

দ্বিতীয় পরিচ্ছেদ : গাণিতিক প্রস্তুতি

ষষ্ঠ পরিচ্ছেদ : তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্র

সপ্তম পরিচ্ছেদ : এন্‌ট্রপি

অষ্টম পরিচ্ছেদ : তাপগতীয় বিভব ও ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ

নবম পরিচ্ছেদ : তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োগ

দশম পরিচ্ছেদ : সাম্যাবস্থা ও দ্বিতীয় সূত্র

একাদশ পরিচ্ছেদ : এঞ্জিন ও হিমায়ক

দ্বাদশ পরিচ্ছেদ : বিকিরণ

ত্রয়োদশ পরিচ্ছেদ : কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ

চতুর্দশ পরিচ্ছেদ : নের্নস্টের উপপাদ্য—তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্র

পঞ্চদশ পরিচ্ছেদ : পরিসংখ্যান তাপগতিতত্ত্ব

প্রথম পরিচ্ছেদ

তাপগতিতত্ত্ব সম্পর্কে প্রাথমিক আলোচনা

(Fundamentals of Thermodynamics)

1·1. তাপগতিতত্ত্ব—ইহার উদ্দেশ্য, ব্যাপ্তি ও প্রয়োগ (Thermodynamics—its aim, scope and application) :

তাপীয় তন্ত্রের বিভিন্ন ধর্ম ব্যাখ্যা করিবার জন্য দুইটি পৃথক্ দৃষ্টিভঙ্গীর আশ্রয় লওয়া হয়। ইহাদের মধ্যে একটি হইতেছে পদার্থের আণবিক গতিতত্ত্ব (kinetic theory of matter) এবং দ্বিতীয় পদ্ধতিটি তাপগতিতত্ত্ব (thermodynamics)। উষ্ণতা পরিবর্তনের ফলে তন্ত্রে (system) যে ভৌত পরিবর্তন (physical change) হয় তাহা স্থির করা এবং কোন সাধারণ নিয়ম হইতে উহাদের ব্যাখ্যা করা তাপগতিতত্ত্বের অধিতব্য বিষয়।

পদার্থের আণবিক গতিতত্ত্বে আভ্যন্তরীণ অণুগুলি সবরকমের গতিবেগ লইয়া ইতস্ততঃ বিক্ষিপ্ত হয় বলিয়া অনুমান করা হয় এবং ইহার সাহায্যে চাক্ষুষ বা বাহ্যিক তন্ত্রের (macroscopic system) বিভিন্ন ধর্ম ব্যাখ্যা করা হয়। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অণুগুলি পরস্পরের মধ্যে আকর্ষণহীন অবস্থায় অবাধে সর্বদা সঞ্চারণ করিতে থাকে এবং উষ্ণতা বৃদ্ধিতে উহাদের গতিবেগ বৃদ্ধি পায়। এই সিদ্ধান্তকে ভিত্তি করিয়া গ্যাসের চাপ (pressure), তাপ-পরিবাহিতা (thermal conductivity), সান্দ্রতা (viscosity) ইত্যাদি ভৌতধর্ম (physical properties) ব্যাখ্যা করা সম্ভব। কোন তন্ত্রের অণুগুলি যদি পরস্পর আকর্ষণশূন্য না হয় তবে সেক্ষেত্রে পদার্থের আণবিক গতিতত্ত্বের প্রয়োগ একটি অত্যন্ত দুরূহ কাজ। তরল ও কঠিন পদার্থে অণুগুলির প্যারস্পরিক দূরত্ব কম বলিয়া উহাদের পরস্পরের মধ্যে বল ক্রিয়া করে এবং সেক্ষেত্রে পদার্থের আণবিক গতিতত্ত্বের ক্ষমতা খুবই সীমিত। প্রথমতঃ প্যারস্পরিক বলের প্রকৃতি সম্পর্কে সুনির্দিষ্ট ভাবে কোন ধারণা করা কঠিন। দ্বিতীয়তঃ এই বলের জন্য যদি একটি সহজ গাণিতিকরূপ পাওয়া সম্ভব হয় তাহা হইলেও অসংখ্য অণুর গতি স্থির করা এবং উহারই সাহায্যে ভৌতধর্মকে গাণিতিক ভিত্তিতে গ্রথিত করা খুবই কঠিন হইবে।

পক্ষান্তরে তাপগতিতত্ত্বে চাক্ষুষ তন্ত্রের বাহ্যিক ধর্ম (macroscopic properties of matter in bulk) আলোচনা করিবার জন্য অণু-পরমাণুর অস্তিত্ব এবং উহাদের গতিবিধি সম্পর্কে কোন উল্লেখ করা

হয় না। বাস্তব অভিজ্ঞতালব্ধ এবং সকলপ্রকার তন্ত্রে সমভাবে প্রযোজ্য সাধারণ কয়েকটি তথ্যের ভিত্তিতে তাপগতিতত্ত্ব বিকাশ লাভ করিয়াছে। সাধারণভাবে গ্রহণযোগ্য এই তথ্যগুলি তাপগতিতত্ত্বের সূত্র (laws of thermodynamics) হিসাবে অভিহিত হয়। তাপগতিতত্ত্বে এইরূপ সূত্রের সংখ্যা তিন। মোটামুটিভাবে বলা যায় যে, তিনটি সূত্রের মধ্যে প্রথম দুইটির ভিত্তিতে তাপগতিতত্ত্বের মূল কাঠামো গড়িয়া উঠিয়াছে। তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ অণু-পরমাণু বিষয়ে কোন আলোচনা না করিয়া কেবলমাত্র ঐ সূত্রগুলির সাহায্যে তাপগতিতত্ত্বের প্রতিটি সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া সম্ভব হইয়াছে। এক্ষেত্রে বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে, তাপগতিতত্ত্বের সিদ্ধান্তগুলি হইবে তন্ত্র-নিরপেক্ষ—অর্থাৎ কেবলমাত্র কোন বিশেষ তন্ত্রের ক্ষেত্রে সিদ্ধান্তগুলি প্রযোজ্য নয়। অন্যভাবে বলা যায় যে, তাপগতিতত্ত্বের আলোচনা তাপীয়তন্ত্রের ক্ষেত্রেই সীমাবদ্ধ থাকে না। তাপীয়তন্ত্রে তাপ ও কার্য পরস্পরের মধ্যে রূপান্তরিত হইয়া থাকে অর্থাৎ তাপের বিনিময়ে কার্য সম্পন্ন হইতে পারে এবং কার্যের বিনিময়ে তাপ সৃষ্টি হইতে পারে। অন্য যে সকল ক্ষেত্রে শক্তির রূপান্তর ঘটে, তাপীয়তন্ত্রের ন্যায় সেই সকলক্ষেত্রেও তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োগ সম্ভব। কেবলমাত্র তাপীয়তন্ত্রের সীমিতক্ষেত্রে তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োগ—এরূপ কোন ধারণা করা ভুল হইবে। তবে এই ব্যাপকতর ক্ষেত্রে তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োগ সম্পর্কে আমরা বিশেষ কোন আলোচনা করিব না।

উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, কোন তাত্ত্বিক আলোচনায় তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলি প্রমাণ করা সম্ভব নয় অথবা প্রত্যক্ষ পরীক্ষার নিরিখে এই সূত্রগুলিকে প্রামাণ্য বলিয়া গ্রহণ করা যায় না। প্রশ্ন উঠিবে—যে সূত্রের তাত্ত্বিক প্রমাণ দেওয়া সম্ভব নয় এবং পরীক্ষাগারে যাহাকে প্রমাণ করা যায় না, তাহার গুরুত্ব কি? তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলির ভিত্তি যখন আপাতদৃষ্টিতে এতটা দুর্বল তখন এই সূত্রকে অবলম্বন করিয়া আলোচনা কতদূর অগ্রসর হইতে পারে? ইহার উত্তরে বলা যায় যে, তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলি হইতে যে অসংখ্য সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া গিয়াছে পরীক্ষায় তাহাদের প্রত্যেকটির যাথার্থ্য যাচাই করা সম্ভব হইয়াছে। তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলি এইরূপ পরোক্ষ প্রমাণে যথার্থ বলিয়া প্রমাণিত হইয়াছে। সেই হিসাবে পদার্থবিদ্যার এই শাখার সাফল্য বিস্ময়কর। গাণিতিক ভিত্তিতে অথবা পরীক্ষাগারের গবেষণায় যাহাদের উদ্ভব নয় এরূপ দুই-তিনটি সূত্রের সাহায্যে চাক্ষুষ তন্ত্রের বিভিন্ন ক্ষেত্রে যে অসংখ্য সিদ্ধান্ত গ্রহণ করা সম্ভব হইয়াছে তাহাদের যে সত্য-সত্যই পরীক্ষার কষ্টিপাথরে যাচাই করা সম্ভব হইবে ইহা পূর্বাহ্নেই অনুমান করা সম্ভব ছিল না। যুক্তি-

বিদ্যার সঠিক প্রয়োগ তাপগতিতত্ত্বে যে উচ্চমানে পৌঁছিয়াছে ভৌত-বিজ্ঞানের (physical science) অন্য কোন শাখায় তাহা সম্ভব হয় নাই। লক্ষ্য করিবার বিষয় মূলতঃ যুক্তিবিদ্যার প্রয়োগে ভৌত-বিজ্ঞানের এই শাখাটি সাফল্যের পরিধি বিস্তার করিয়াছে। অনেক বৈপ্লবিক চিন্তাধারার জনক আইনস্টাইন সেই কারণে সশ্রদ্ধ বিস্ময়ে বলিয়াছেন—'তাপগতিতত্ত্বের প্রস্তুতিতে যুক্তিবিদ্যার এমন সফল প্রয়োগ শ্রদ্ধা ও বিস্ময়ের উদ্রেক করে। কালে, সনাতনী পদার্থবিদ্যার (classical physics) অনেক ক্ষেত্রে অনেক ত্রুটি দেখা যাবে, কোথাও সামান্যমাত্র সংশোধনের প্রয়োজন দেখা দেবে, অনেক ক্ষেত্রে পুরাতন চিন্তাধারা ত্যাগ ক'রে নতুন পথে এগোতে হবে। তাপগতিতত্ত্বের গঠনতন্ত্রে যুক্তিবিদ্যার যে সঠিক প্রয়োগ হয়েছে তার ফলে সেক্ষেত্রে এমনটা হবার কোন আশঙ্কা নেই।'

বারংবার যুক্তিবিদ্যার উল্লেখ করায় প্রথমেই এরূপ ধারণা জন্মাইতে পারে যে তাপগতিতত্ত্ব বোধ হয় বিমূর্ত বিজ্ঞান (abstract science)। কিন্তু লক্ষ্য করিবার বিষয় যাহা কেবলমাত্র নৈয়ায়িকদের আসর তোলপাড় করিবার উপলক্ষ্য হইতে পারিত তাহা প্রযুক্তিবিদ্যার নবদিগন্ত উন্মোচন করিতে সক্ষম হইয়াছে। ফ্যারাডের ডাইনামো আবিষ্কার যে ভাবে মানুষের কল্যাণে প্রয়োগ করা হইয়াছে তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োগ বোধ হয় তাহারই পরে। তাপগতিতত্ত্ব মূলতঃ ফলিত-বিজ্ঞান (practical science)—পদার্থবিদ্যা, রসায়ন ও কারিগরী বিজ্ঞানের (engineering science) বিভিন্ন শাখায় ইহার প্রয়োগ। প্রথম অবস্থায় প্রযুক্তিবিদগণের সক্রিয় ভূমিকা ও ঐকান্তিক প্রচেষ্টায় বিজ্ঞানের এই বিশেষ শাখাটির দ্রুত বিকাশ ঘটিয়াছে। এই কারণেই ফলিত-বিজ্ঞানের বিভিন্নক্ষেত্রে তাপগতিতত্ত্বের অপ্রতিহত প্রয়োগ। প্রকৃতপক্ষে ব্যাবহারিক জীবনের ধ্যান-ধারণা হইতে তাপগতিতত্ত্বের সৃষ্টি।

1·2. পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্ব (Statistical thermodynamics) :

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, তাপগতিতত্ত্বে আভ্যন্তরীণ অণু-পরমাণুর অস্তিত্ব এবং উহাদের গতিবিধি সম্পর্কে কোন ধারণা করা হয় না। ফলে আভ্যন্তরীণ পরিবর্তনের সঙ্গে তন্ত্রের বাহ্যিক পরিবর্তনের যোগসূত্র স্থাপন করা সম্ভব নয়। কিন্তু অস্বীকার করা যায় না যে প্রতিটি তন্ত্রই প্রকৃতপক্ষে অণু-পরমাণুর সমষ্টি। তাপগতিতত্ত্বে এই অণুসমাবেশে পৃথক্‌ভাবে উপাদান-কণাগুলির বিষয়ে বিশদ জ্ঞান থাকে না। যেমন, অণুগুলির মধ্যে

কিভাবে শক্তি বণ্টন হয়, এই জাতীয় গুরুত্বপূর্ণ প্রশ্ন তাপগতিতত্ত্বের আলোচ্য সূচী-বহির্ভূত। কিন্তু উপাদান কণাগুলির গতিবিধি ও অবস্থান্তরের সমষ্টিগত ফল কি হইবে, তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলি হইতে সেই সম্পর্কে স্থির সিদ্ধান্তে পৌঁছানো যায়। তাপগতিতত্ত্বের এই ত্রুটি দূর করিবার জন্য অণুর অস্তিত্বকে স্বীকার করিয়া উহাদের সহায়তায় তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলি ও সিদ্ধান্তসমূহকে ব্যাখ্যা করিবার চেষ্টা করা হইয়াছে। এই তাত্ত্বিক আলোচনাকে পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্ব (statistical thermodynamics) বলা হয়। অন্যভাবে বলা যায়—'If we familiarize ourselves with thermodynamics, the task of statistical thermodynamics reduces to the explanation of thermodynamics'. পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের কার্যক্রম প্রসঙ্গে Pipard-এর 'Classical Thermodynamics'এর অংশ-বিশেষের উদ্ধৃতি দেওয়া হইল—'From a consideration of the behaviour of a large assembly of atoms, molecules or other physical entities it may be shown with a fair degree of rigour (enough to satisfy most physicist but few pure mathematician) that those properties of the assembly which are observable by macroscopic measurements are related in obedience with the laws of thermodynamics.'

1·3. তাপগতিতত্ত্বে কয়েকটি অত্যাবশ্যকীয় মনন (Basic concepts in thermodynamics) :

1. **তাপগতীয় তন্ত্রে স্থিতিমাপ** (parameter), **সাম্যাবস্থা,** equilibrium), এবং **তাপগতিতত্ত্বের আদিসূত্র** (zeroth law of thermodynamics)—তাপগতিতত্ত্বে তন্ত্রের মাপনযোগ্য কয়েকটি ভৌত ধর্মের সহায়তায় উহার অবস্থা বর্ণনা করা হয়। মাপনযোগ্য এই ধর্মকে তন্ত্রের স্থিতিমাপ (parameter) বলা হইয়া থাকে। বিভিন্ন তন্ত্রের জন্য স্থিতিমাপগুলি অবশ্যই পৃথক্ হইবে। কোন আবদ্ধ গ্যাসের আয়তন ও চাপ জানিতে পারিলে উহার সম্পর্কে সম্পূর্ণরূপে জানা হয়। চাপ P ও আয়তন V আবদ্ধ গ্যাসের স্থিতিমাপ। কোন কারণে চাপ ও আয়তনের পরিবর্তন হইলে গ্যাসের অবস্থার পরিবর্তন হইয়াছে বলা হইবে। কোন একটি বিশেষ অবস্থায় স্থিতিমাপ P_S ও V_S গ্যাসের

অবস্থা নির্দেশ করিবে। পরীক্ষায় দেখা যায় যে, নির্দিষ্ট ভরের গ্যাসের জন্য চাপ ও আয়তনের বিভিন্ন মান সম্ভব। চাপ স্থির রাখিয়া গ্যাসের আয়তন পরিবর্তন করা যাইতে পারে আবার গ্যাসের আয়তন পরিবর্তন না করিয়া উহার চাপ পরিবর্তন করা যায়। এই কারণে আয়তন ও চাপ গ্যাসের নিরপেক্ষ স্থিতিমাপ (independent parameters) বা নিরপেক্ষ তাপগতীয়-স্থানাঙ্ক (independent thermodynamic co-ordinates)। অন্যভাবে, তাপগতীয়-স্থানাঙ্কের সাহায্যে যে সকল তন্ত্রের অবস্থার বর্ণনা দেওয়া যাইতে পারে তাহাদের তাপগতীয় তন্ত্র (thermodynamic system) বলা হইবে। বিভিন্ন তাপগতীয় তন্ত্রের জন্য দুইটি বা কখনও তাহার অধিক নিরপেক্ষ স্থিতিমাপ বা নিরপেক্ষ তাপগতীয় চল (thermodynamic variables) থাকিবে। যেমন, কোন পৃষ্ঠ-সরের ক্ষেত্রফল (area of a surface film) ও উহার পৃষ্ঠ-টান (surface tension) একে অন্যের উপর কোনরূপ নির্ভর না করিয়া পরিবর্তিত হইতে পারে। এই ক্ষেত্রে পৃষ্ঠ-টান S ও পৃষ্ঠ-সরের ক্ষেত্রফল A ঐ তন্ত্রের নিরপেক্ষ স্থিতিমাপ। কোন বিশেষ তন্ত্রের কথা চিন্তা না করিয়া সাধারণ ভাবে বলা যায় যে, তন্ত্রের নিরপেক্ষ স্থিতিমাপ বা নিরপেক্ষ তাপগতীয়-স্থানাঙ্ক X, Y, Z, ইত্যাদির সাহায্যে ঐ তন্ত্রের অবস্থা সম্পূর্ণ-রূপে জানা সম্ভব। যে অবস্থাতে তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল বা স্থিতিমাপের মান নির্দিষ্ট সেই অবস্থাকে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা (equilibrium state of the system) বলা হইবে। বাহিরে অবস্থার পরিবর্তনে তন্ত্রের সাম্যাবস্থার পরিবর্তন ঘটে। সাম্যাবস্থা পরিবর্তনের সঙ্গে স্থিতিমাপের প্রারম্ভিক মান X_i, Y_i, Z_i ইত্যাদি পরিবর্তিত হইয়া অন্তিম মান X_f, Y_f, Z_f ইত্যাদিতে পৌঁছাইবে। প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা হইতে অন্তিম সাম্যাবস্থাতে পরিবর্তিত হইবার কালে তন্ত্রের অন্তর্বর্তী অবস্থাগুলি যে উহার সাম্যাবস্থা হইবেই এরূপ কোন নিশ্চয়তা নাই। তন্ত্রের অন্তর্বর্তী অবস্থা উহার সাম্যাবস্থা হইলে ঐ সময়ে স্থিতিমাপের মান নির্দেশ করা যায়। কিন্তু অন্তর্বর্তী অবস্থা উহার সাম্যাবস্থা না হইলে (non-equilibrium states) ঐ অবস্থায় তন্ত্রের স্থিতিমাপ বা তাপগতীয় চলের উল্লেখ করা অর্থহীন হইয়া পড়ে। কেবলমাত্র সাম্যাবস্থাতে তন্ত্রের বিভিন্ন অংশে তাপগতীয় চলের মান অভিন্ন হইয়া থাকে এবং সাম্যাবস্থায় না থাকিলে বিভিন্ন অংশে উহাদের মান পৃথক্ হইবে।

কোন তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পরিবর্তনের সম্ভাবনা উহার বহিঃস্থ পারিপার্শ্বিক

তাপীয় বস্তুর উপস্থিতি এবং অন্তর্বর্তী দেওয়ালের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। দেওয়ালটি যদি তাপ সঞ্চালনের সহায়ক না হয় তবে উহাকে তাপরুদ্ধ বা তাপ-অন্তরক দেওয়াল (adiabatic wall বা adiathermanous wall) বলা হয়। পক্ষান্তরে দেওয়ালটির যদি তাপপরিবহণের ক্ষমতা থাকে তবে উহাকে তাপপরিবাহী (diathermic wall) বলা হইবে। অন্তর্বর্তী দেওয়ালটি তাপ-অন্তরক হইলে দুইটি বা ততোধিক তন্ত্র পৃথক্‌ভাবে নিজ-নিজ সাম্যাবস্থায় থাকিতে পারে। এই অবস্থাতে দুইটি তন্ত্রকে পরস্পরের কাছে অথবা দূরে সরাইলে উহাদের নিজ-নিজ তাপগতীয় চল বা স্থিতিমাপের কোন পরিবর্তন হইবে না। এক্ষেত্রে প্রতিটি তন্ত্রের জন্য স্থিতিমাপের সম্ভাব্য যে কোন মান হইতে পারে এবং উহা নির্ভর করে তন্ত্রের নিজস্ব অবস্থা বা constraint কিরূপ আছে তাহার উপর। দুইটি তন্ত্রের অন্তর্বর্তী রুদ্ধতাপ দেওয়ালটি সরাইয়া লইলে প্রতিটি তন্ত্রের নিজ-নিজ সাম্যাবস্থা বিঘ্নিত হইবে এবং অনতিবিলম্বে তন্ত্র দুইটিতে একটি যৌথ-সাম্যাবস্থার উদ্ভব হইবে। তৃতীয় কোন বস্তু বা তন্ত্রের সাহায্য ব্যতীত এই সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হইবে না। অর্থাৎ ঐ অবস্থায় পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেকটি তন্ত্রে তাপগতীয় চল একটি সুনির্দিষ্ট মানে পৌঁছাইবার পরে (প্রথম তন্ত্রের জন্য X_1, Y_1, Z_1 ইত্যাদি এবং দ্বিতীয় তন্ত্রের জন্য X_2, Y_2, Z_2 ইত্যাদি) উহাদের আর কোন পরিবর্তন হইবে না। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, যৌথ-সাম্যাবস্থায় বিভিন্ন তন্ত্রে তাপগতীয় চলগুলির জন্য যে কোন মান সম্ভব নয়—উহাদের জন্য কেবলমাত্র একটি করিয়া নির্দিষ্ট মান থাকিবে। এই অবস্থায় প্রথম ও দ্বিতীয় তন্ত্র পরস্পরের সহিত তাপীয় সাম্যে (thermal equilibrium) আছে বলা হইবে।

মনে করা যাক যে, দুইটি তন্ত্র A এবং B-এর মধ্যে একটি তাপ-অন্তরক দেওয়াল রহিয়াছে। এক্ষণে A ও B উভয়েই তৃতীয় যে কোন একটি তন্ত্র C-এর সহিত পরিবাহী দেওয়াল দ্বারা যুক্ত হইবার পর দেখা যাইবে কিছুক্ষণের মধ্যে A ও C তাপীয় সাম্যে উপস্থিত হইয়াছে এবং B ও C-এর মধ্যেও তাপীয় সাম্য স্থাপিত হইয়াছে। তাপীয় সাম্য স্থাপিত হওয়ার পর A, B ও C প্রত্যেকেরই প্রারম্ভিক অবস্থার পরিবর্তন হয়। এক্ষণে A ও B-এর মধ্যে যে তাপ-অন্তরক দেওয়ালটি রহিয়াছে উহার পরিবর্তে একটি পরিবাহী দেওয়াল স্থাপন করিলে দেখা যাইবে যে A ও B-এর অবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না—তাপগতীয় চলের মান উভয় ক্ষেত্রেই অপরিবর্তিত থাকে। অন্যভাবে বলা যায় যে, A ও B তাপীয় সাম্যে আছে। পরীক্ষালব্ধ

এই অভিজ্ঞতাকে সংক্ষেপে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যাইতে পারে— দুইটি তন্ত্র তৃতীয় কোন তন্ত্রের সহিত পৃথক্‌ভাবে অথবা একই সঙ্গে তাপীয় সাম্যে থাকিলে উহারা অবশ্যই নিজেদের মধ্যে তাপীয় সাম্যে থাকিবে। এই সিদ্ধান্তটিকে তাপগতিতত্ত্বের আদি-সূত্র (zeroth law of thermodynamics) বলা হয়। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যায় যে, আদি-সূত্রের গ্রন্থনায় কেবলমাত্র সহজবোধ্যতার জন্য দুইটি তন্ত্রের উল্লেখ করা হইয়াছে। যে কোন n-টি তন্ত্র পৃথক্‌ভাবে অথবা একই সঙ্গে যে কোন একটি তন্ত্রের সহিত তাপীয় সাম্যে থাকিলে উহারা পরস্পরের সহিত তাপীয় সাম্যে আছে বলা যাইতে পারে।

উষ্ণতা (Temperature), **তাপ** (Heat) ও **কার্য** (Work)— তাপগতিতত্ত্বে উষ্ণতা, তাপ ও কার্য এই তিনটি অতি প্রয়োজনীয় মনন (important concepts)।

2. **উষ্ণতা**—কোন বস্তু বা তন্ত্রের উষ্মার তারতম্য (degree of hotness) বুঝাইবার উদ্দেশ্যে 'উষ্ণতা' শব্দটি ব্যবহার করা হইয়া থাকে। উষ্মা ব্যক্তির অনুভূতি-সাপেক্ষ একটি ধর্ম। কেবলমাত্র অনুভূতির গুণগত তারতম্য (qualitative difference) হইতে বলা যায় যে, বরফ জল অপেক্ষা কলের জল উষ্ণ এবং ফুটন্ত জল উষ্ণতর। এইভাবে উষ্ণতা নির্দেশ করিবার পদ্ধতি subjective বা বিষয়ী-দৃষ্টিভঙ্গী প্রসূত বলা যায়। পদার্থ-বিজ্ঞানে উষ্ণতার বস্তুনিষ্ঠ সংজ্ঞা (objective) স্থির করা প্রয়োজন।

এই বিষয়ে তাপগতিতত্ত্বের আদি সূত্র (zeroth law) একটি অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ পদক্ষেপ বলিয়া বিবেচিত হইতে পারে। এই সূত্রের সাহায্যে উষ্ণতার সংজ্ঞা এবং কোন তন্ত্রের উষ্ণতা মাপনের উপায় বাহির করা যাইবে। দুইটি বা তাহার বেশী তন্ত্র পরস্পরের সহিত তাপীয় সাম্যে থাকিলে উহাদের উষ্ণতা সমান বলা হইবে। এইভাবে একাধিক তন্ত্রের উষ্ণতার সমতা (equality of temperature) স্থির করা যাইতে পারে। দুইটি বস্তু বা তন্ত্রের মধ্যে সংযোগ স্থাপন করিলে যদি উহাদের নিজেদের সাম্যাবস্থার পরিবর্তন হয়— অর্থাৎ উহারা যদি তাপীয় সাম্যে না থাকে তবে উহাদের উষ্ণতা সমান নয়। অন্যভাবে বলা যায় যে, দুইটি বস্তু বা তন্ত্রের উষ্ণতা যদি সমান হয় তবেই উহারা তাপীয় সাম্যে থাকে, আর তাহা না হইলে উহারা তাপীয় সাম্যে থাকিতে পারে না।

বস্তুনিষ্ঠ (objective) উপায়ে তাপীয় উৎসের উষ্ণতার তারতম্য (higher and lower temperature) নির্দেশ করিতে আমরা নিম্ন-

লিখিত পদ্ধতির সাহায্য গ্রহণ করিতে পারি। স্থির আয়তনের একটি তাপীয় তন্ত্রের কল্পনা করি। এই জন্য বিশেষভাবে একটি ক্যালরিমিটারে কিছু পরিমাণ জল এবং উহার মধ্যে রাখা একটি ঘূর্ণন-চক্র (paddle wheel) চিন্তা করা যাইতে পারে। ঘূর্ণন-চক্রের আবর্তনে স্থির আয়তনের ঐ তন্ত্রের উপর কিছু পরিমাণ কার্য করা হয়। এই কার্য তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হওয়ায় তন্ত্রের তাপীয় শক্তি (thermal energy) বৃদ্ধি পায়। এইভাবে স্থির আয়তনের কোন তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তন করা সম্ভব। স্থির আয়তনের উপর কার্য করিবার ফলে যে অবস্থার উদ্ভব হয়, সেই অবস্থায় তন্ত্রের উষ্ণতা প্রারম্ভিক অবস্থায় তন্ত্রের উষ্ণতার চেয়ে বেশী হইবে। স্বভাবতঃই স্থির আয়তনের কোন তন্ত্রে অধিকতর আভ্যন্তরীণ শক্তির অবস্থা হইবে উহার উষ্ণতর অবস্থা। এইভাবে উষ্ণতার তারতম্য বা কোন তন্ত্রের উষ্ণতর ও শীতলতর অবস্থাকে চিন্তা করা হয়।

এক্ষণে প্রশ্ন হইল যে, কিভাবে উষ্ণতার মাত্রা বা স্কেল স্থির করা যাইতে পারে। পরবর্তী অধ্যায়ে (6·15 অনুচ্ছেদ) তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্র হইতে বস্তুনিষ্ঠ উপায়ে উষ্ণতা-মাপনের পদ্ধতি আলোচনা করা হইবে। তাহার পূর্বে কোন বিশেষ বস্তু বা পদার্থের কোন বিশেষ ধর্ম উষ্ণতা-পরিবর্তনের সঙ্গে কিভাবে পরিবর্তিত হয় তাহা কাজে লাগাইয়া যদৃচ্ছভাবে (arbitrary way) পৃথক্ পৃথক্ স্কেলের অবতারণা করা হয়। তাপগতিতত্ত্বের সূত্রপাত হওয়ার পূর্বে এই সকল বিভিন্ন স্কেলে উষ্ণতা-মাপনের রীতি প্রচলিত ছিল। ব্যবহৃত বস্তু বা তন্ত্রের নামানুসারে বিভিন্ন স্কেলের নামকরণ হইয়াছে যেমন—পারদ স্কেল, হাইড্রোজেন গ্যাস-স্কেল, অক্সিজেন গ্যাস-স্কেল, প্লাটিনাম স্কেল, ইত্যাদি। উষ্ণতা-মাপনের বিভিন্ন স্কেলের মধ্যে বাস্তব গ্যাস ব্যবহৃত স্কেলগুলির পার্থক্য খুবই সামান্য। আদর্শ গ্যাস হইতে বিচ্যুতির কারণেই বাস্তব গ্যাস-স্কেল সমূহে তারতম্য হয়। প্রয়োজনীয় সংশোধন করিবার পর বাস্তব গ্যাস-স্কেলের পাঠ হইতে আদর্শ গ্যাস-স্কেলের পাঠ পাওয়া যায়। নিম্নচাপে ($P \rightarrow 0$) প্রত্যেক বাস্তব গ্যাস-ই আদর্শ গ্যাসের ন্যায় ব্যবহার করে ($PV = RT$ সমীকরণ অনুসরণ করে)। এই কারণে তাপগতীয় স্কেল (thermodynamic scale) ব্যতীত উষ্ণতা-মাপনের অন্যান্য স্কেলগুলির মধ্যে আদর্শ গ্যাস-স্কেলই সর্বাধিক বস্তু-নিরপেক্ষ বিবেচিত হইতে পারে।

3. তাপ (Heat)—কোন তন্ত্রকে চুল্লির উপর অথবা হিমায়কের (refrigerator) অভ্যন্তরে রাখিয়া দিলে উহার উষ্ণতার পরিবর্তন ঘটে।

কোন প্রকার বাধা না পাইলে তন্ত্রের (রাসায়নিক তন্ত্র) চাপ ও আয়তনও পরিবর্তিত হয়। অন্যভাবে বলা যায়, এই প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তিত হইবে। কিভাবে ইহা সম্ভব ? অনুমান করা যাইতে পারে যে, চুল্লি অথবা হিমায়কের সাহায্যে 'এমন কিছু' তন্ত্রের অভ্যন্তরে প্রবেশ করিয়াছে অথবা তন্ত্র হইতে নির্গত হইয়াছে, যাহার ফলে এই পরিবর্তন ঘটিয়াছে। ইহাকেই তাপ (heat) বলা হইবে। অর্থাৎ যাহা তন্ত্রের অভ্যন্তরে প্রবেশ করিলে অথবা তন্ত্র হইতে নির্গত হইলে তন্ত্রের অবস্থার পরিবর্তন ঘটে তাহাকে তাপ বলা হইবে। অন্যভাবে বলা যায় দুইটি বস্তু বা তন্ত্র পরিবাহী দেওয়াল দ্বারা পরস্পরের সহিত যুক্ত হইলে তাপ-বিনিময়ের ফলে উভয় তন্ত্রের অবস্থার পরিবর্তন ঘটে। তন্ত্রের 'অংশবিশেষ' এক স্থান হইতে অন্য স্থানে চালিত হইয়া উহার অবস্থা পরিবর্তন করিতে পারে—কিন্তু সেই সম্ভাবনাকে বাদ দিয়াই তাপের সংজ্ঞা দেওয়া হইয়াছে। প্রশ্ন উঠিবে তাপ কি ?

পরোক্ষ প্রমাণের সাহায্যে বলা যায় যে তাপ এক প্রকারের শক্তি। একটি স্তম্ভকের (cylinder) মধ্যে পিস্টন দ্বারা আটকানো কিছু পরিমাণ গ্যাস লওয়া হইল। গ্যাসের প্রারম্ভিক চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা হইতে উহার অবস্থা সম্পর্কে জানা যাইবে। পিস্টনটির উপর চাপ বৃদ্ধি অথবা হ্রাস করিলে গ্যাসের অবস্থার পরিবর্তন হয়। এই পরিবর্তনে গ্যাসের উপর কার্য করা হয় অথবা গ্যাস কিছু পরিমাণে কার্য করে। কেবলমাত্র তাপ-বিনিময়ের ফলে ঐ একই পরিবর্তন সম্ভব হইতে পারে। একটি লোহার টুকরাকে তুরপুনের সাহায্যে ছিদ্র করিবার সময় টুকরাটির উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় বা উহার অবস্থার পরিবর্তন ঘটে। তাপ গ্রহণ করিলে লোহার উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। এই সকল পরীক্ষা হইতে পরোক্ষভাবে প্রমাণিত হয় যে তাপ একপ্রকার শক্তি। তাপশক্তি ও যান্ত্রিক শক্তির তুল্যতাই (equivalence) তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্রের আলোচ্য বিষয়। চতুর্থ পরিচ্ছেদে ইহা বিশদভাবে আলোচিত হইবে। অন্য যে কোন প্রকার শক্তির সহিত তাপশক্তির কয়েকটি পার্থক্য আছে। অন্য শক্তি ক্রমাগত সম্পূর্ণরূপে কার্যে রূপান্তরিত হইতে পারে কিন্তু তাপশক্তির ক্ষেত্রে উহা সম্ভব নয়। দ্বিতীয়তঃ দুই বা ততোধিক বস্তু বা তন্ত্রের মধ্যে তাপ-বিনিময় কালে উষ্ণতর বস্তু তাপশক্তি বর্জন করিবে এবং শীতলতর বস্তু ঐ তাপ গ্রহণ করিবে—অর্থাৎ তাপ-বিনিময় সকল সময় সকল ক্ষেত্রে একমুখী। তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্রে এই সম্পর্কে সবিশেষ আলোচনা করা হইয়াছে।

উপরের আলোচনা অনুসারে বলা যায় যে তাপ গ্রহণ করিলে অথবা তাপ বর্জন করিলে তাপীয় তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তিত হয় এবং এই শক্তি সকল সময়ে উষ্ণতর তন্ত্র হইতে শীতলতর তন্ত্রে প্রবাহিত হয়। লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে কেবলমাত্র তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তন কালে তাপশক্তি গৃহীত হইয়াছে অথবা তাপশক্তি বর্জিত হইয়াছে বলা হইতেছে। প্রকৃতপক্ষে প্রত্যেকটি তন্ত্রে নিজ-নিজ অবস্থার উপর নির্ভর করিয়া কিছু পরিমাণ শক্তি সঞ্চিত থাকে (আন্তর-শক্তি সম্পর্কে পরবর্তী আলোচনা দ্রষ্টব্য)। প্রয়োজনে এই সঞ্চিত শক্তির বিনিময়ে তন্ত্র কার্য করিতে পারে। যেমন, কোন স্তম্ভকের অভ্যন্তরস্থিত গ্যাসের আন্তর-শক্তির সাহায্যে পিস্টনটি স্থানচ্যুত হইতে পারে। আবার আয়তন স্থির রাখিয়া দুইটি তন্ত্রের পরস্পরের মধ্যে তাপীয় সংযোগ স্থাপন করিলে ঐ শক্তির এক অংশ একটি তন্ত্র হইতে অন্য তন্ত্রে চালিত হইতে পারে। এই ভাবে যে পরিমাণ শক্তি চালিত হইবে তাহাকে তাপশক্তি বলা হইবে। একটি তন্ত্র তাপশক্তি বর্জন করিয়াছে (আভ্যন্তরীণ শক্তি বা আন্তর-শক্তি হ্রাস পাইয়াছে) এবং দ্বিতীয় তন্ত্রটি তাপ গ্রহণ করিয়াছে (আন্তর-শক্তি বৃদ্ধি পাইয়াছে)। আমরা কখনই বলিব না যে একটি তন্ত্রে তাপ হ্রাস পাইয়াছে এবং অপরটিতে তাপ বৃদ্ধি পাইয়াছে। কোন তন্ত্রের অণুগুলির গতি ও উহাদের পরস্পরের মধ্যে আকর্ষণের জন্য যে পরিমাণ শক্তি থাকে তাহাকে কখনই তাপশক্তি বলা হইবে না—উহাকে আভ্যন্তরীণ শক্তি বা আন্তর-শক্তি বলা হইবে। উপরের আলোচনা হইতে জানা গেল যে তাপশক্তি সংক্রামিত শক্তি (heat is only energy in transit)। আন্তর-শক্তির যে অংশ অন্য তন্ত্রে চালিত হইয়া কোন কার্য করে অথবা অন্য একটি তন্ত্রের আন্তর-শক্তির পরিবর্তন করে তাহাকেই তাপ বলা হইতেছে। শক্তি চালিত না হইলে 'তাপ' শব্দটির কোন অর্থ থাকে না।

δQ **একটি অসম্পূর্ণ অবকল** (imperfect differential)—চাপ P, ও আয়তন V—তন্ত্রের দুইটি স্থিতিমাপ বা তাপগতীয় চল এবং যে কোন অবস্থায় উহাদের নির্দিষ্ট মান থাকে—অর্থাৎ উহারা তন্ত্রের অবস্থার অপেক্ষক (state function), অবস্থা-পরিবর্তনে উহাদের মান পরিবর্তিত হইবে। এই পরিবর্তন dP ও dV হইবে সম্পূর্ণ বা যথার্থ অবকল (দ্বিতীয় পরিচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)। তন্ত্রের তাপশক্তি বলিয়া কোন রাশি কল্পনা করা চলে না। তন্ত্র তাপশক্তি কেবলমাত্র গ্রহণ করে অথবা বর্জন করে। যেহেতু এই চালিত শক্তির সাহায্যে কোন প্রকৃত রাশির (real entity) পরিবর্তন

সূচিত হয় না, সেই কারণে δQ একটি অসম্পূর্ণ অবকল (দ্বিতীয় পরিচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)। চাপ P ও আয়তন V-এর পরিবর্তন নির্দেশ করিতে dP ও dV লেখা হইতেছে কিন্তু δQ দ্বারা Q-এর পরিবর্তন সূচিত হইবে না—δQ পরিমাণ তাপ চালিত হইয়াছে মাত্র। কেবলমাত্র স্বল্পতা (infinitesimal quantity) বুঝাইবার উদ্দেশ্যে 'δ' ব্যবহার করা হইয়াছে।

মনে করা যাক, কোন তাপীয় তন্ত্র (P_1, V_1, θ_1) অবস্থা হইতে (P_2, V_2, θ_2) অবস্থায় পরিবর্তিত হইয়াছে। এই পরিবর্তন নানা ভাবে হইতে পারে। একই পরিবর্তনের জন্য তন্ত্র যে তাপশক্তি গ্রহণ করিবে তাহা বিভিন্ন ক্ষেত্রে বিভিন্ন হইবে (4·5 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)। অর্থাৎ δQ-এর সমাকল (integral) কেবলমাত্র আদি ও অন্তিম অবস্থার উপর নির্ভর করে না—যে পথে পরিবর্তন হইতেছে তাহার উপরও নির্ভর করে। এই কারণে δQ একটি অসম্পূর্ণ অবকল (imperfect differential) [2·5 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য]।

তাপের মাপ (measurement of heat)—কোন প্রমাণ-তন্ত্রের নির্দিষ্ট স্তরের অবস্থান্তর ঘটাইতে (দুইটি প্রমাণ-অবস্থার মধ্যে) যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন তাহার সাহায্যে তাপের একক স্থির করিতে হইবে। C. G. S. পদ্ধতিতে তাপের একক ক্যালরি (calorie)। এক গ্রাম জলের উষ্ণতা 14·5°C হইতে 15·5°C-এ বৃদ্ধি করিতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন তাহাকে এক ক্যালরি তাপ বলা হয়।

4. **কার্য** (Work)—বলের বিরুদ্ধে অথবা বলের অভিমুখে কোন বস্তুর সরণ হইলে* বস্তুর উপর কার্য করা হয় অথবা বস্তু কার্য করে। প্রত্যেকটি তাপীয় তন্ত্রের কার্য করিবার ক্ষমতা থাকে অথবা বাহির হইতে তাপীয় তন্ত্রের উপর কার্য করা যাইতে পারে। কার্যের ফলে তন্ত্রের তাপীয় অবস্থার পরিবর্তন হইলে তাহাকেই তাপগতিতত্ত্বের আলোচ্য সূচীতে আনা হইবে। ইহা ব্যতীত কার্য এমন হইতে পারে যে উহার ফলে তন্ত্রের তাপীয় অবস্থার কোন পরিবর্তন হইল না। তাপগতিতত্ত্বে এই প্রকারের কার্য লইয়া

---

* উষ্ণতা যে কোন স্কেলে মাপা হইয়াছে ইহা বুঝাইতে θ লেখা হইবে। এবং আদর্শ গ্যাস স্কেলে (এবং পরে কেলভিন-স্কেলে) উষ্ণতা নির্দেশ করিতে T লেখা হইবে।

আমরা আলোচনা করিব না। কয়েকটি উদাহরণের সাহায্যে এই দুই শ্রেণীর কার্যের পার্থক্য বুঝানো হইল।

একটি ক্যালরিমিটারে কিছু পরিমাণ জল এবং উহার মধ্যে ডুবানো একটি ঘূর্ণন-চক্রের অস্তিত্ব কল্পনা করা যাক। ইহা হইবে একটি স্থির আয়তনের তন্ত্র। ঘূর্ণন-চক্রটির আবর্তনে যে কার্য করা হইবে তাহার দ্বারা জলের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। কার্যের ফলে তন্ত্রের আয়তন পরিবর্তন হইতে পারে। মনে করা যাক একটি স্তম্ভকের মধ্যে গ্যাস আছে—স্তম্ভকের মুখে পিস্টনের উপর ভর চাপাইয়া ঐ গ্যাস আটকানো হইয়াছে। পিস্টনের উপর রাখা ভর হ্রাস করিলে প্রসারণের সময় আন্তর-শক্তির বিনিময়ে অথবা বাহির হইতে তাপ গ্রহণ করিয়া গ্যাস কার্য করে। উভয় ক্ষেত্রেই কার্যের সঙ্গে সঙ্গে তন্ত্রের তাপীয় অবস্থার পরিবর্তন হইতেছে। জল ভর্তি পাত্রকে মাটি হইতে উঁচুতে তুলিতে কার্যের প্রয়োজন হয়। কিন্তু এই কার্যের ফলে ক্যালরিমিটার বা উহার অভ্যন্তরস্থিত জলের তাপীয় অবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না—কেবলমাত্র সামগ্রিকভাবে পাত্রের স্থিতিশক্তি বৃদ্ধি পাইবে। ইহাকে তাপগতীয় কার্য (thermodynamic work) বলা যায় না। তন্ত্রের এক অংশ অপর অংশের উপর যদি কোন কার্য করে, তবে তাহাকে তাপগতীয় কার্য বলা হইবে না। যেমন, হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন মিশ্রণের অণুগুলি বিক্ষেপণের (diffusion) সময় পারস্পরিক আকর্ষণের বিরুদ্ধে যে কার্য করে, তাহাকে তাপগতীয় কার্য বলিব না।

বলবিদ্যা (mechanics) হইতে জানা যায় যে সংরক্ষী বলক্ষেত্রে (conservative field of force) কোন বস্তুকে A বিন্দু হইতে B বিন্দুতে লইতে মোট যে কার্য করা হয়, তাহার পরিমাণ বা বলের পথ-সমাকল (line or path-integral) $\int_A^B \mathbf{F}.\, dl$ পথ-নিরপেক্ষ হইয়া থাকে। ইহার অর্থ এই যে আদি ও অন্তিম বিন্দুদ্বয়কে ঠিক রাখিয়া যে কোন পথেই A বিন্দু হইতে B বিন্দুতে যাওয়া যাক না কেন, কার্যের পরিমাণ প্রতি ক্ষেত্রেই অভিন্ন হইবে। তাপগতীয় কার্য কিন্তু কেবলমাত্র তন্ত্রের প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থার উপরই নির্ভর করে না—কি ভাবে বা কোন পথে তন্ত্রকে এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থাতে লওয়া হইয়াছে (অন্তর্বর্তী সময়ে তন্ত্র কি অবস্থায় থাকে) তাহার উপর কার্যের পরিমাণ নির্ভর করিবে। একটি উদাহরণ হইতে এই বক্তব্য সহজেই বুঝা যাইতে পারে।

সমোষ্ণ প্রক্রিয়ায় (isothermal process) আদর্শ গ্যাসকে (P_1, V_1, θ) অবস্থা হইতে (P_2, V_2, θ) অবস্থাতে লওয়া হইল এবং মনে করি $V_2 > V_1$। প্রসারণের সময় গ্যাস যে কার্য করে তাহাকে তাপগতীয় কার্য বলা হইবে। বিভিন্ন উপায়ে তন্ত্রকে এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থায় লওয়া যাইতে পারে। কয়েকটি সম্ভাব্য ক্ষেত্রে কার্যের হিসাব দেওয়া হইল।

(i) **আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন** (Quasi-static change)—কোন স্তম্ভকের মধ্যে পিস্টনের সাহায্যে গ্যাস আটকানো থাকিতে পারে। পিস্টনের উপর ইচ্ছামতো ভর চাপাইয়া গ্যাসের আয়তন বাড়ানো বা কমানো যাইতে পারে। পিস্টনটি স্থির-থাকা অবস্থায় গ্যাসের চাপ পিস্টনের একক ক্ষেত্রের উপর প্রযুক্ত বলের সমান। এই অবস্থাটি গ্যাসের সাম্যাবস্থা (equilibrium state) এবং ঐ অবস্থায় গ্যাসের চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা নির্দিষ্ট ভাবে জানা যায়। পিস্টনটি অণু-দূরত্ব (infinitesimal distance) dx অগ্রসর হইলে কার্য হইবে,

$$\delta W = F dx = P\alpha\, dx = P dV$$

α-স্তম্ভকের প্রস্থচ্ছেদ (cross-section) এবং dV গ্যাসের আয়তনের অণু-পরিবর্তন।

স্তম্ভকের অভ্যন্তরে গ্যাসের প্রসারণের জন্য এই হিসাব লেখা হইলেও সাধারণ-ভাবে যে কোন ক্ষেত্রে চাপ P স্থির রাখিয়া গ্যাসের আয়তনের অণু-পরিবর্তন dV হইলে কার্যের পরিমাণ হইবে $\delta W = P dV$। গ্যাসের চাপ পর্যায়-ক্রমে অণু-পরিমাণে হ্রাস করিতে থাকিলে প্রসারণের সময় গ্যাস আপাতদৃষ্টিতে সাম্যাবস্থায় থাকিবে। স্তম্ভকের মধ্যে রাখা পিস্টনটি খুব ধীর গতিতে সরাইতে থাকিলে আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধি পাইবে। এইভাবে গ্যাসকে (P_1, V_1, T) অবস্থা হইতে (P_2, V_2, T) অবস্থায় লওয়া হইলে মোট কার্য হইবে,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT\, ln \cdot \frac{V_2}{V_1} \quad (n \text{ গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাসের জন্য})$$

(ii) **অন্তর্বর্তী কালে কোন সাম্যাবস্থার সৃষ্টি না হইলে** (Change in one step)—গ্যাসের চাপ প্রথমেই P_1 হইতে কমাইয়া P_2 করিবার পর গ্যাসের আয়তন প্রসারিত হইলে কার্য হইবে,

$$W = P_2(V_2 - V_1)$$

(iii) **মুক্ত প্রসারণ** (Free expansion)—প্রথমেই পিস্টনটি হইতে সমস্ত ভর তুলিয়া লওয়া হইল। প্রসারণের পর গ্যাসের আয়তন V_2 হওয়ার মুহূর্তে পিস্টনের উপর প্রয়োজনীয় ভর চাপানো গেল যাহার ফলে সাম্যাবস্থার গ্যাসের চাপ P_2 হইতে পারে। প্রয়োজনীয় সতর্কতা গ্রহণ করা গেল, যাহাতে দ্রুত আয়তন-পরিবর্তনে উষ্ণতার কোন তারতম্য না হয়। এই আদর্শ পরীক্ষায় পিস্টনটিকে ভর-শূন্য চিন্তা করা যাক। এইভাবে গ্যাস (P_1, V_1, T) অবস্থা হইতে (P_2, V_2, T) অবস্থায় আনিতে কোন কার্যের প্রয়োজন হয় না অর্থাৎ $W=0$।

δW **একটি অসম্পূর্ণ অবকল** (Imperfect differential)—দেখা গেল, আদি ও অন্তিম অবস্থা এক হওয়া সত্ত্বেও নানাভাবে তন্ত্রের পরিবর্তন সম্ভব হইবে। একই পরিবর্তনে যে পরিমাণ কার্যের প্রয়োজন তাহা বিভিন্ন উপায়ে বিভিন্ন হইবে। অর্থাৎ δW-এর-সমাকলটি $\left(\int_1^2 \delta W\right)$ কেবল মাত্র আদি ও অন্তিম অবস্থার উপর নির্ভর করিবে না—কিভাবে তন্ত্র পরিবর্তিত হইয়াছে তাহার উপরও নির্ভর করে। অর্থাৎ δW-এর সমাকলটি হইবে পথ-নির্ভর (path dependent) এবং এই কারণে δW একটি অসম্পূর্ণ অবকল।

এখানেই বলিয়া রাখা যায় যে, পরবর্তী আলোচনায় প্রত্যেকক্ষেত্রে তন্ত্র নিজে কার্য করিলে তাহা একটি ধনাত্মক রাশি (positive quantity) এবং তন্ত্রের উপর কার্য করা হইলে তাহা একটি ঋণাত্মক রাশি (negative quantity) বিবেচিত হইবে। পক্ষান্তরে, তন্ত্র যদি তাপ গ্রহণ করে তবে δQ ধনাত্মক রাশি এবং তন্ত্র তাপ বর্জন করিলে ইহা ঋণাত্মক রাশি হইবে।

5. **আন্তর-শক্তি** (Internal energy)—শক্তির বিনিময়ে কার্য সাধিত হয়। অন্যভাবে বলা যায় যে কার্য সম্পাদন করিতে সকল সময় শক্তির প্রয়োজন। এঞ্জিনে তাপশক্তির বিনিময়ে যান্ত্রিক কার্য (mechanical work) সম্পন্ন হইতেছে। বৈদ্যুতিক মোটরে তাড়িৎশক্তির বিনিময়ে যান্ত্রিক কার্য করা যাইতেছে। চুম্বক-শক্তি, আলোক-শক্তি, শব্দ-শক্তির বিনিময়ে কার্য-সম্পন্ন হইবার অনেক উদাহরণ দেওয়া যাইতে পারে। প্রতিটি ক্ষেত্রেই কার্য-সম্পাদনে শক্তি ব্যয় হইবে।

কোন বস্তু বা তন্ত্রে সমগ্রভাবে যে গতিশক্তি ও স্থিতিশক্তি থাকে, সেই শক্তিকে ঐ বস্তু বা তন্ত্রের বাহ্যশক্তি (external energy) বলা চলে।

ঘড়ির স্প্রিং উহার স্থিতিশক্তি ব্যয় করিয়া কার্য করে। বাঁধের জল উচু হইতে নীচুতে পড়িয়া উহার স্থিতিশক্তির বিনিময়ে ডাইনামো চালায়। নৌকার পালে বাতাস লাগিয়া নৌকা চালিত হয়—বায়ু উহার গতিশক্তির বিনিময়ে এই কার্য করিতে পারে। অনেক ক্ষেত্রে দেখা যায় কোন বস্তু বা তন্ত্র সম্পূর্ণ বিচ্ছিন্ন (isolated) অবস্থায় নিজ হইতে কার্য করিতেছে। ঐ সময়ে তন্ত্র বিচ্ছিন্ন অবস্থায় থাকায় বাহির হইতে কোনভাবে শক্তি যোগানো সম্ভব হয় নাই। কিভাবে এই কার্য সম্ভব হইতে পারে? একটি স্তম্ভকের অভ্যন্তরে একটি পিস্টন দ্বারা আবদ্ধ গ্যাসের কথা চিন্তা করা যাক। আবদ্ধ গ্যাস প্রসারণকালে পিস্টনটিকে স্থানচ্যুত করিতে পারে। এই সময়ে চাক্ষুষ তন্ত্রের গতিশক্তি ও স্থিতিশক্তির কোন পরিবর্তন হয় না (mass-motion বা ভর-গতি নাই এবং এই সময়ে স্তম্ভকটি নিজেও স্থান পরিবর্তন করে না)। অর্থাৎ তন্ত্রের বহিঃশক্তির কোন পরিবর্তন ব্যতীত পিস্টনটির স্থানচ্যুতি ঘটিয়াছে। ইহা কিভাবে সম্ভব হইবে? স্থিতিশক্তি ও গতিশক্তি তন্ত্রের মোট শক্তির অংশমাত্র হইলে অর্থাৎ বহিঃশক্তি ব্যতীত তন্ত্রের মোট শক্তির আরো একটি অংশ থাকিলে ইহা ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। শক্তির এই অংশকে তন্ত্রের আন্তর-শক্তি বা আভ্যন্তরীণ শক্তি (internal energy) বলা হইবে। পিস্টনটির স্থানচ্যুতিতে তন্ত্রের বহিঃশক্তি অপরিবর্তিত থাকিলেও ইহার আন্তর-শক্তি হ্রাস পাইয়াছে। এই আন্তর-শক্তির বিনিময়ে প্রয়োজনীয় কার্য সম্পন্ন হইয়াছে। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, পিস্টনটির স্থানচ্যুতির ফলে স্তম্ভক অভ্যন্তরস্থিত গ্যাসের চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা পরিবর্তিত হয় এবং সেই সঙ্গে উহার আন্তর-শক্তিও হ্রাস পায়। অতএব তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পরিবর্তনের সঙ্গে উহার আন্তর-শক্তিরও তারতম্য হয়। এই আন্তর-শক্তির উৎস কি?

পদার্থের আণবিক গতিতত্ত্বে প্রতিটি তন্ত্র অসংখ্য অণু-পরমাণুর সাহায্যে গঠিত বলিয়া কল্পনা করা হয়। এই অণুগুলি সঞ্চরণশীল এবং উহাদের পরস্পরের মধ্যে আকর্ষণ-জনিত বল ক্রিয়া করে। ইহাদের গতিশক্তি ও স্থিতিশক্তির সমষ্টি ঐ তন্ত্রের আন্তর-শক্তি। কিন্তু তাপগতিতত্ত্বে আন্তর-শক্তি প্রসঙ্গে অণুগুলির অস্তিত্ব এবং উহাদের সম্ভাব্য গতিপ্রকৃতি সম্পর্কে কোন প্রকার উল্লেখ করা হয় না। এক্ষেত্রে আন্তর-শক্তি চাক্ষুষ তন্ত্রের একটি ধর্ম মাত্র।

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে, কোন তন্ত্রের আন্তর-শক্তি উহার অবস্থার উপর

নির্ভর করে। বিশুদ্ধ সমসত্ত্ব রাসায়নিক তন্ত্রে (pure and homogeneous chemical system) সাম্যাবস্থার স্থিতিমাপ হইবে চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা (P, V, θ)। এই তিনটির মধ্যে কেবলমাত্র দুইটি নিরপেক্ষ স্থিতিমাপ —তৃতীয়টি অপর দুইটি স্থিতিমাপের অপেক্ষক। এই কারণে আন্তর-শক্তিকে কেবলমাত্র যে কোন দুইটি স্থিতিমাপের অপেক্ষক বলা চলে—অর্থাৎ,

$$U(\text{আন্তর-শক্তি}) = U_1(P,V), U = U_2(V,\theta), U = U_3(P,\theta)—$$

এই অপেক্ষকগুলির প্রকৃতি বা গাণিতিক রূপ অনেক ক্ষেত্রেই জানা সম্ভব নয়। সে ক্ষেত্রে তন্ত্রের আন্তর-শক্তির পরিমাণ নির্দেশ করা সম্ভব হইবে না। কিন্তু তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তনে আন্তর-শক্তির পরিবর্তন হিসাব করা যাইবে।

আন্তর-শক্তি অবস্থার অপেক্ষক (state function)** বলিয়া তন্ত্র কোন কারণে এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থাতে গেলে উহার আন্তর-শক্তির পরিবর্তন dU কেবলমাত্র উহার প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থার উপর নির্ভর করে। কিভাবে এই পরিবর্তন হইয়াছে (তাপ-বিনিময়ে অথবা কার্য-সহযোগে) এবং অন্তর্বর্তী কালে তন্ত্রের অবস্থা কি ছিল তাহার উপর আন্তর-শক্তির পরিবর্তন নির্ভর করিবে না। এই কারণে dU একটি যথার্থ বা সম্পূর্ণ অবকল (exact differential)। উল্লেখ করা যায় যে, dP, dV, $d\theta$ যেমন রাসায়নিক তন্ত্রের তিনটি স্থিতিমাপ—চাপ P, আয়তন V ও উষ্ণতা θ-এর পরিবর্তন নির্দেশ করে, তেমনি dU তন্ত্রের আন্তর-শক্তি U-এর পরিবর্তন নির্দেশ করিবে। চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার সহিত আন্তর-শক্তিও তন্ত্রের একটি স্থিতিমাপ এবং এই চারিটির মধ্যে কেবলমাত্র দুইটি নিরপেক্ষ স্থিতিমাপ।

একাধিক পরিবর্তনের পর তন্ত্র যদি প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসে তবে আন্তর-শক্তির মোট পরিবর্তন

$$\sum \Delta U = 0 \quad \text{অথবা} \quad \oint dU = 0$$

** আন্তর-শক্তি যে অবস্থা-অপেক্ষক ইহা পরীক্ষালব্ধ অভিজ্ঞতা (empirical finding)। প্রথম সূত্রের আলোচনায় এ সম্পর্কে দৃষ্টি আকর্ষণ করা হইয়াছে [সমীকরণ (4·5)-এর পরবর্তী আলোচনা দ্রষ্টব্য]।

1·4. তন্ত্রের অবস্থা-পরিবর্তনের বিভিন্ন উপায় (Different methods for changing the state of a system) :

কোন তন্ত্র নিম্নলিখিত যে কোন একটি উপায়ে অবস্থা পরিবর্তন করিতে পারে।

(i) **কেবলমাত্র কার্যের বিনিময়ে**—অবস্থা-পরিবর্তনে তন্ত্রের আন্তর-শক্তির পরিবর্তন হয়। রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় (adiabatic change) তন্ত্রের পরিবর্তন হইলে কেবলমাত্র কার্যের বিনিময়ে আন্তর-শক্তির এই পরিবর্তন সম্ভব হইবে। অর্থাৎ এই জাতীয় পরিবর্তনে

$$-\int_1^2 \delta W = \int_1^2 dU \text{ অথবা } \Delta W + \Delta U = 0$$

এখানে তন্ত্রের উপর বাহির হইতে কার্য করা হইতেছে এবং সেই কারণে ΔW-কে ঋণাত্মক দেখানো হইয়াছে। পূর্বের আলোচনা হইতে জানা গিয়াছে যে, আদি ও অন্তিম অবস্থার মধ্যে তন্ত্রের আন্তর-শক্তির অন্তর বা পার্থক্য কেবলমাত্র ঐ দুইটি সাম্যাবস্থার উপর নির্ভর করিবে। কিভাবে বা কোন্ পথে তন্ত্রের এই পরিবর্তন হইয়াছে তাহার উপর ΔU কোনক্রমেই নির্ভর করে না। দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে প্রয়োজনীয় কার্য ঐ দুইটি অবস্থার মধ্যে আন্তর-শক্তির পরিবর্তনের সমান হওয়ায় বলা যাইতে পারে যে, তন্ত্রের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে প্রয়োজনীয় কার্য পরিক্রমা-নিরপেক্ষ (path independent) অর্থাৎ—

$$\left[\left(\int_1^2 \delta W\right)_{\text{adiabatic}}\right]_{\text{path I}} = \left[\left(\int_1^2 \delta W\right)_{\text{adiabatic}}\right]_{\text{path II}}$$

এই সিদ্ধান্তটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ। পরবর্তী আলোচনায় পুনরায় ইহার উল্লেখ করা হইবে।

(ii) **কেবলমাত্র তাপ-বিনিময়ে**—স্থির আয়তনের তন্ত্র কেবলমাত্র তাপের বিনিময়ে অবস্থা পরিবর্তন করিতে পারে। এইরূপ পরিবর্তনের ফলে তাপের বিনিময়ে আন্তর-শক্তির পরিবর্তন হয় এবং—

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = \int \delta Q$$

আদি ও অন্তিম অবস্থা ঠিক থাকিলে $U_2 - U_1 = \Delta U$ বিভিন্ন প্রকার পরিবর্তনের ক্ষেত্রে একটি অপরিবর্তনীয় রাশি হইবে। এই কারণে এই জাতীয় পরিবর্তনে মোট সংগৃহীত বা বর্জিত তাপ পরিক্রমা-নিরপেক্ষ হইবে।

(iii) **তাপ ও কার্যের বিনিময়ে**—মনে করা যাইতে পারে যে ΔQ তাপ-গ্রহণে তন্ত্র প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য যে কোন একটি সাম্যাবস্থায় আসিয়াছে। পরে ঐ তন্ত্রের উপর ΔW কার্য করিবার ফলে উহা অন্তিম সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইল। এই পরিবর্তনে

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \Delta Q - \Delta W$$

তন্ত্র তাপ গ্রহণ করিয়াছে এবং ইহার উপর বাহির হইতে কার্য করা হইয়াছে ; এই কারণে ΔQ ধনাত্মক এবং ΔW ঋণাত্মক হিসাবে দেখানো হইল। এই পরিবর্তনে আন্তর-শক্তি বৃদ্ধি পায় এবং ΔU ধনাত্মক। ইচ্ছামত অন্তর্বর্তী সাম্যাবস্থা পরিবর্তন করা যায় এবং ঐ সঙ্গে ΔQ ও ΔW উভয় রাশিই পরিবর্তিত হইবে কিন্তু U-এর পরিবর্তন একই হইবে। সাধারণভাবে একই সঙ্গে কার্য ও তাপ প্রয়োগে তন্ত্রের অবস্থা-পরিবর্তন হইতে পারে।

1·5. তাপগতীয় তন্ত্র, তাপগতীয় স্থিতিমাপ (Thermodynamic system, Thermodynamic parameters) :

যে তন্ত্রের তাপ গ্রহণ ও তাপ বর্জন করিবার ক্ষমতা থাকে তাহাকে তাপগতীয় তন্ত্র (thermodynamic system) বলা হয়। তাপ গ্রহণ ও বর্জন কালে তন্ত্র কার্য করিতে পারে অথবা তন্ত্রের উপর বাহির হইতে কার্য করা যাইতে পারে। আবার কোন প্রকার কার্য ব্যতীত তাপগতীয় তন্ত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সহিত কেবলমাত্র তাপ বিনিময় করিতে পারে।

পূর্বেই আলোচিত হইয়াছে (1·3 অনুচ্ছেদ) যে, তাপগতিতত্ত্বে মাপন-যোগ্য কয়েকটি ভৌত রাশির (তাপগতীয় তন্ত্রের ভৌত ধর্ম) সাহায্যে তন্ত্রের বর্ণনা দেওয়া হইয়া থাকে। ইহাদের তন্ত্রের স্থিতিমাপ (parameters) বা তাপগতীয় চল (thermodynamic variables) বলা হইবে। তাপ বিনিময় অথবা কার্য করিবার ফলে তন্ত্রের তাপগতীয় চলের পরিবর্তন হয়। স্থিতিমাপ বা তাপগতীয় চলগুলির মধ্যে কয়েকটি তন্ত্রের নিজস্ব ধর্ম। যেমন, রাসায়নিক তন্ত্রের ক্ষেত্রে উহার চাপ P ও আয়তন V, পৃষ্ঠ-সরের (surface film) ক্ষেত্রে পৃষ্ঠ-টান (surface tension) **S** ও সরের ক্ষেত্রফল A, চৌম্বকীয় তন্ত্রের ক্ষেত্রে চৌম্বক-ভ্রামক (magnetic moment) **M** ও চৌম্বক বলক্ষেত্রের প্রাবল্য (intensity of the magnetic field) **H** এবং উৎক্রমণীয় তড়িৎ কোষের (reversible

cell) ক্ষেত্রে তড়িচ্চালক বল E ও তড়িৎ আধান q ইত্যাদি। আবার কয়েকটি স্থিতিমাপ তন্ত্র-নিরপেক্ষ (independent of the nature of the thermodynamic system), যেমন—উষ্ণতা, আন্তর-শক্তি, এনট্রপি (entropy S সম্পর্কে সপ্তম পরিচ্ছেদে আলোচনা করা হইয়াছে) তন্ত্র-বিশেষের নিজস্ব ধর্ম নয়। প্রত্যেকটি তাপগতীয় তন্ত্রে এই তিনটি চলের বিশেষ গুরুত্ব থাকে। স্থিতিমাপগুলির কয়েকটি প্রত্যক্ষভাবে উষ্ণতার অপেক্ষক। যেমন—রাসায়নিক তন্ত্রে চাপ P ও আয়তন V, পৃষ্ঠ-সরের জন্য উহার পৃষ্ঠ-টান **S**, চৌম্বকীয় তন্ত্রে চৌম্বক-ভ্রামক **M** ইত্যাদি। তড়িৎ আধান q ও পৃষ্ঠ-সরের ক্ষেত্রফল A প্রত্যক্ষভাবে উষ্ণতার অপেক্ষক নয় কিন্তু তাপ-বিনিময়ের ফলে ইহারা পরিবর্তিত হইতে পারে। লক্ষ্য করা যায় যে, স্থিতিমাপের সংজ্ঞা দিতে তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ অণু-প্রকৃতি সম্পর্কে কোন উল্লেখ করা হয় নাই। স্থিতিমাপ বা তাপগতীয় চল তন্ত্রের একটি চাক্ষুষ বা বাহ্যিক ধর্ম (macroscopic property) মাত্র। কোন তন্ত্রের ভর একটি ধ্রুবকরাশি এবং ইহা তন্ত্রের স্থিতিমাপ হইতে পারে না। কিন্তু বিভিন্ন বস্তু-সংযোগে গঠিত তন্ত্রে উপাদানগুলির পরস্পরের মধ্যে বিক্রিয়া (reaction) চলিতে থাকিলে উহাদের আপেক্ষিক ভর (relative mass) উষ্ণতা-নির্ভর হইবে। এই সকল ক্ষেত্রে আপেক্ষিক ভরকে তন্ত্রের স্থিতিমাপ বলা যায়। এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থায় গেলে তন্ত্রের স্থিতিমাপের পরিবর্তন কেবলমাত্র উহার আদি ও অন্তিম অবস্থা-দুইটির উপর নির্ভর করে। বিভিন্ন উপায়ে তন্ত্র এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থায় পরিবর্তিত হইতে পারে কিন্তু ইহাদের জন্য স্থিতিমাপের পরিবর্তন একই হইবে। এই কারণে অবস্থা পরিবর্তনে স্থিতিমাপের পরিবর্তন (যেমন—dP, dV, $d\theta$, dU, dS ইত্যাদি) যথার্থ বা সম্পূর্ণ অবকল (perfect differential) হইবে।

1·6. সংকীর্ণ চল ও ব্যাপক চল (Intensive parameter and Extensive parameter) :

তন্ত্রের তাপগতীয় চলগুলিকে মোটামুটি দুই শ্রেণীতে ভাগ করা যাইতে পারে। ইহাদের মধ্যে চাপ, উষ্ণতা, পৃষ্ঠ-টান ইত্যাদি কোনক্রমেই তন্ত্রের ভরের উপর নির্ভর করে না। একটি অথবা একাধিক দেওয়াল দ্বারা তন্ত্রকে ভাগ করা হইলে এই স্থিতিমাপগুলির কোন পরিবর্তন হয় না। এইগুলি তন্ত্রের সংকীর্ণ চল (intensive parameter)। অপরপক্ষে আয়তন, চৌম্বক-ভ্রামক, আন্তর-শক্তি, এনট্রপি ইত্যাদি কাল্পনিক দেওয়াল দ্বারা

ভাগ করিবার পূর্বে যাহা ছিল দেওয়াল দ্বারা ভাগ করিবার পর তাহার অংশ হইবে মাত্র। অন্যভাবে ইহাদের জন্য বলা যায় যে, বিভিন্ন অংশে চলের সমষ্টি সমগ্র তন্ত্রের জন্য ঐ চলের মানের সমান হইবে। ইহাদের তন্ত্রের ব্যাপক স্থিতিমাপ বা ব্যাপক চল (extensive parameter) বলা হইবে। তন্ত্রের ভর m-গুণ বৃদ্ধি করিলে এই স্থিতিমাপগুলি m-গুণ বৃদ্ধি পাইবে।

অন্য একটি উপায়ে সংকীর্ণ চল ও ব্যাপক চলের সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে। আমরা পূর্বেই দেখিয়াছি রাসায়নিক তন্ত্রে অণু-পরিমাণ কার্য (infinitesimal work) লেখা হয় $\delta W = PdV$। সাধারণভাবে যে কোন তন্ত্রে অণু-পরিমাণ কার্য হয়,

$$\delta W = YdX$$

Y ও X তন্ত্রের দুইটি চল। ইহাদের মধ্যে Y হইতেছে তন্ত্রের সংকীর্ণ চল (intensive parameter) ও X হইতেছে ব্যাপক চল (extensive parameter)। পরবর্তী আলোচনায় (1·10 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য) বিভিন্ন তাপগতীয় তন্ত্রের জন্য এই দুই শ্রেণীর চলের একটি তালিকা দেওয়া হইবে।

1·7. তাপগতীয় সাম্যাবস্থা (Thermodynamic equilibrium) :

তন্ত্রের স্থিতিমাপগুলি উহার অবস্থাকে নির্দেশ করে। চাক্ষুষ বা বাহ্যিক তন্ত্রের বর্ণনার জন্য স্থিতিমাপগুলি অপরিহার্য। পারিপার্শ্বিক কোন বস্তু বা তন্ত্রের প্রভাবে তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তিত হইতে পারে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে বিচ্ছিন্ন অবস্থায় থাকা তন্ত্রকে বিচ্ছিন্ন তন্ত্র (isolated system) বলা হইবে। বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের বিভিন্ন অংশে স্থিতিমাপগুলি অভিন্ন হইলে [যেমন, রাসায়নিক তন্ত্রের বিভিন্ন অংশে চাপ, উষ্ণতা, রাসায়নিক সংযুতি (chemical composition)] স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঐ তন্ত্রের অবস্থার কোন পরিবর্তন হইবে না। এই অবস্থাকে ঐ বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের সাম্যাবস্থা (equilibrium state of the isolated system) বলা হইবে। স্থিতিমাপ বা তাপগতীয় চলের সাহায্যে কোন তন্ত্রের কেবলমাত্র সাম্যাবস্থার বর্ণনা দেওয়া হয়। তন্ত্র সাম্যাবস্থায় না থাকিলে তন্ত্রের বিভিন্ন অংশে তাপগতীয় চল পৃথক্ হইবে—এবং সেই কারণেই ইহাদের সাহায্যে সামগ্রিক ভাবে তন্ত্রের বর্ণনা দেওয়া সম্ভব হইবে না।

তন্ত্র উহার সাম্যাবস্থায় থাকার সময়ে পারিপার্শ্বিক বস্তু বা মাধ্যমের সহিত যুক্ত হইলে সাধারণভাবে তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে বল, উষ্ণতা ইত্যাদির অসমতার (inequality) জন্য উভয়ের সাম্যাবস্থা বিঘ্নিত হইয়া নূতন সাম্যাবস্থার উদ্ভব হয়। তন্ত্রের সাম্যাবস্থা স্থিতিশীল হইতে গেলে তন্ত্রের বিভিন্ন অংশে এবং তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে পৃথক্ ভাবে যান্ত্রিক সাম্য (mechanical equilibrium), রাসায়নিক সাম্য (chemical equilibrium), ও তাপীয় সাম্য (thermal equilibrium) থাকা একান্তভাবে প্রয়োজন। ইহাদের সম্পর্কে পৃথক্ ভাবে আলোচনা করা হইল।

1. **যান্ত্রিক সাম্য** (Mechanical equilibrium)—তন্ত্রের বিভিন্ন অংশের মধ্যে অথবা তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে কোন অসম বল (unbalanced force) না থাকিলে ঐ তন্ত্রে যান্ত্রিক সাম্য বর্তমান বলা যায়। যান্ত্রিক সাম্যের অবর্তমানে শুধুমাত্র তন্ত্রের অথবা তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যম উভয়েরই সাম্যাবস্থার পরিবর্তন হইবে। এই অবস্থায় তন্ত্রের এক অংশ হইতে বস্তু অন্য অংশে চালিত হয় অথবা সামগ্রিক ভাবে তন্ত্রের দৈর্ঘ্য, ক্ষেত্রফল, আয়তন ইত্যাদি স্থিতিমাপের তারতম্য ঘটে। পুনরায় যান্ত্রিক সাম্য স্থাপিত না হওয়া পর্যন্ত এই পরিবর্তন চলিতে থাকে। মনে করা যাক, পিস্টনের সাহায্যে স্তম্ভকের অভ্যন্তরে কিছু পরিমাণ গ্যাস আটকানো আছে। গ্যাসের চাপ হইবে পিস্টনের উপর প্রযুক্ত চাপের সমান। ইহার ফলে পিস্টনটি স্থির থাকে। এই অবস্থায় গ্যাস যান্ত্রিক সাম্যে আছে বলা যায়। পিস্টনের উপর ভর হ্রাস ও বৃদ্ধি করিলে গ্যাস ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে অসম বলের সৃষ্টি হয়। গ্যাসের চাপ এই অবস্থায় পিস্টনের উপর প্রযুক্ত চাপের সমান না হওয়া পর্যন্ত উহার আয়তনে পরিবর্তন হইতে থাকিবে।

2. **রাসায়নিক সাম্য** (Chemical equilibrium)—মনে করা যাক, কোন তন্ত্রে যান্ত্রিক সাম্য স্থাপিত হইয়াছে। ঐ অবস্থায় রাসায়নিক বিক্রিয়া, দ্রবণ, ব্যাপন (diffusion) ইত্যাদির ফলে উহার অভ্যন্তরে কোন পরিবর্তন না ঘটিলে তন্ত্রটি রাসায়নিক সাম্যে আছে বলা যায়।

3. **তাপীয় সাম্য** (Thermal equilibrium)—যান্ত্রিক ও রাসায়নিক সাম্য বর্তমানে তন্ত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে পরিবাহী দেওয়াল (diathermic wall) দ্বারা যুক্ত হইলে যদি উহার স্থিতিমাপের কোন পরিবর্তন না হয় অর্থাৎ উহার অবস্থা যদি অপরিবর্তিত থাকে তবে তন্ত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে তাপীয় সাম্যে আছে বলা হইবে। এই অবস্থায়

তন্ত্রের বিভিন্ন অংশের উষ্ণতা সমান এবং ঐ উষ্ণতা ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উষ্ণতা অভিন্ন।

যান্ত্রিক সাম্যের উদাহরণটিতে ফিরিয়া যাওয়া যাক। স্তম্ভকের অভ্যন্তরে কেবলমাত্র এক প্রকারের গ্যাস থাকিলে রাসায়নিক সাম্য বর্তমান। ঐ অবস্থায় স্তম্ভকটিকে একটি চুল্লির উপর বসাইলে গ্যাসের আয়তন প্রসারিত হইবে। স্তম্ভক ও উহার ভিতরের গ্যাস চুল্লির উষ্ণতায় পৌঁছাইবার পর অবস্থার আর কোন পরিবর্তন হইবে না। ঐ অবস্থায় তাপীয় সাম্যের সৃষ্টি হইয়াছে।

তন্ত্রে একই সময়ে যান্ত্রিক সাম্য, রাসায়নিক সাম্য ও তাপীয় সাম্য থাকিলে তবেই উহার স্থিতিমাপ বা তাপগতীয় চল অপরিবর্তিত থাকে। এই অবস্থাকে তন্ত্রের তাপগতীয় সাম্যাবস্থা (thermodynamic equilibrium) বলা হইবে। ঐ সময়ে তন্ত্রের স্থিতিমাপগুলি নির্দিষ্টভাবে জানা যায় এবং উহাদের সাহায্যে তন্ত্রের অবস্থার বর্ণনা দেওয়া হয়। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যায় যে, সাম্যাবস্থা বিঘ্নিত হওয়ার পর নূতন সাম্যাবস্থায় না পৌঁছানো পর্যন্ত তন্ত্রের বিভিন্ন অংশে তাপগতীয় চলগুলি বিভিন্ন হইয়া থাকে। দুইটি সাম্যাবস্থার অন্তর্বর্তী অবস্থা ঐ কারণে তন্ত্রের অসাম্য-অবস্থা (non-equilibrium state)।

1·8. স্বাতন্ত্র্য সংখ্যা ও অবস্থার সমীকরণ (Degree of freedom and equation of state):

সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের প্রত্যেকটি তাপগতীয় চল ইচ্ছামত পরিবর্তন করা যায় না। চলগুলির মধ্যে কয়েকটি মাত্র উহার নিরপেক্ষ চল। রাসায়নিক তন্ত্রে ইচ্ছামত চাপ ও উষ্ণতা স্থির রাখিলে আয়তনের কোনরকম পরিবর্তন সম্ভব নয়। অন্যভাবে বলা যায়, নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় রাসায়নিক তন্ত্রের আয়তন নির্দিষ্ট। ন্যূনপক্ষে যতগুলি চলের সাহায্যে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা নির্দিষ্ট করা যায় সেই সংখ্যাকে স্বাতন্ত্র্য সংখ্যা (degree of freedom) বলা হইবে। রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য স্বাতন্ত্র্য সংখ্যা হইবে দুই। নিরপেক্ষ তাপগতীয় চল—উহার চাপ P, উষ্ণতা θ ও আয়তন V-এর মধ্যে যে কোন দুইটি। সম্পৃক্ত বাষ্পের (saturated vapour) অবস্থা নির্দেশ করিতে একটি মাত্র চলের উল্লেখ-ই যথেষ্ট হইবে—ইহা হইতেছে বাষ্পের উষ্ণতা অথবা চাপ। এই তন্ত্রের স্বাতন্ত্র্য সংখ্যা এক। নিরপেক্ষ চলের সংখ্যা বা স্বাতন্ত্র্য সংখ্যা অনুযায়ী তন্ত্রকে বলা হয় এক-চল তন্ত্র (one-variable system), দ্বি-চল তন্ত্র (two-variable system) ইত্যাদি।

প্রত্যেকটি তাপগতীয় তন্ত্রের জন্য উষ্ণতা θ একটি চল। এই চলটিকে স্থির রাখিলে অন্যান্য চলগুলি পরিবর্তন করিয়া উহার অবস্থা পরিবর্তন করা যায়। মনে করি অন্যান্য চলগুলি হইতেছে X, Y, Z। স্থির উষ্ণতায় ইহাদের সবগুলিকে ইচ্ছামত পরিবর্তন করিতে পারিব না। মনে করা যাক, যে উষ্ণতা θ ব্যতীত X ও Y তন্ত্রের অন্য দুইটি নিরপেক্ষ চল। বাকি চল Z হইবে X, Y, θ-এর অপেক্ষক এবং এই কারণে,

$$f(X, Y, Z, \theta)=0$$

এইরূপ একটি সমীকরণের সাহায্যে তন্ত্রের বিভিন্ন চলগুলির মধ্যে কি সম্পর্ক তাহা প্রকাশ করিতে পারি। এই সমীকরণটিকে তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ বলা হয়। বিশুদ্ধ রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য (বিশুদ্ধ রাসায়নিক তন্ত্রের সংজ্ঞা 1·10 অনুচ্ছেদে দ্রষ্টব্য) উষ্ণতা ব্যতীত আর একটি মাত্র নিরপেক্ষ চল থাকিবে। সাধারণ ভাবে ইহাদের অবস্থার সমীকরণ হইবে,

$$f(P, V, \theta)=0$$

অপেক্ষক f-এর প্রকৃতি (nature of the function) বিভিন্ন তন্ত্রের জন্য বিভিন্ন হইবে। আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ হয়,

$$PV-RT=0 \qquad (\text{1 গ্রাম-অণুর জন্য})$$

ভ্যান্-ডার ওয়ালস (Van-der Waals) গ্যাসের জন্য অবস্থার সমীকরণ হইবে

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

a ও b দুইটি ধ্রুবক রাশি এবং T আদর্শ গ্যাস-স্কেলে উষ্ণতা নির্দেশ করে। প্রত্যেকটি কঠিন ও তরল পদার্থের জন্য এরূপ একটি করিয়া অবস্থার সমীকরণ থাকে কিন্তু অনেক ক্ষেত্রেই এই সমীকরণগুলি সঠিকভাবে জানা যায় না।

এই প্রসঙ্গে বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে, কেবলমাত্র সাম্যাবস্থায় ঐ সমীকরণগুলি অর্থবহ। গ্যাসের চাপ ও উষ্ণতা স্থির থাকিলে সাম্যাবস্থায় উহার আয়তন কি হইবে অবস্থার সমীকরণ হইতে তাহা নির্দেশ করা সম্ভব। অসাম্য অবস্থাতে গ্যাসের চাপ, উষ্ণতা ইত্যাদির কোন অর্থ থাকে না। কারণ, অসাম্য অবস্থাতে গ্যাসের বিভিন্ন অংশে উহাদের মান বিভিন্ন হইবে। সেই কারণে তন্ত্র সাম্যাবস্থায় না থাকিলে অবস্থার সমীকরণ হইতে কোন কিছুই জানিতে পারিব না। অবস্থার সমীকরণ প্রকৃত অর্থে তন্ত্রের সাম্যাবস্থার সমীকরণ।

1·9. আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন ও উৎক্রমণীয় পথ (Quasi-static change and Reversible path) :

সাধারণ অবস্থায় প্রত্যেকটি তন্ত্রই সাম্যাবস্থায় থাকে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন হইলে তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে অসম বল ও উষ্ণতার তারতম্যের সৃষ্টি হয় এবং ইহার ফলে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন ঘটে। এই ক্ষেত্রে অসম বল বা উষ্ণতার পার্থক্য যদি সসীম বা finite হয় তবে তন্ত্রের পরিবর্তন সাধারণতঃ দ্রুতগতিতে ঘটে। পিস্টনের উপর ভর পরিবর্তন করিয়া স্তম্ভকের ভিতরে গ্যাসের অবস্থা পরিবর্তন করা যাইতে পারে। আবার একটি চুল্লির উপর স্তম্ভকটিকে রাখিলে গ্যাসের অবস্থার পরিবর্তন হয়। পিস্টনের উপর ভর পরিবর্তন অথবা গ্যাস ও চুল্লির উষ্ণতার পার্থক্য সসীম হইলে পিস্টনটি চলিতে শুরু করার পর কখনও না থামিয়া অন্তিম অবস্থায় পৌঁছায়। এই পরিবর্তন চলাকালে ত্বরণ, ঘূর্ণাবর্ত ইত্যাদির কারণে স্তম্ভকের ভিতরে গ্যাস সাম্যাবস্থায় থাকে না। তন্ত্রের স্বাভাবিক পরিবর্তন (natural change) এইভাবেই হইয়া থাকে।

উপযুক্ত সতর্কতার সাহায্যে দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে পরিবর্তন এমনভাবে সম্ভব যে, প্রথম হইতে শেষ পর্যন্ত তন্ত্র সাম্যাবস্থায় আছে মনে করা যাইতে পারে। পরিবর্তনের বিভিন্ন পর্যায়ে তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে বল ও উষ্ণতার পার্থক্য খুব সামান্য হইলে তবেই এইভাবে তন্ত্রের পরিবর্তন সম্ভব। এই পরিবর্তনকে তন্ত্রের আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন (quasi-static change) বলা হয়। প্রকৃতপক্ষে আপাত-সাম্যীয় উপায়ে এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থায় যাইবার সময় তন্ত্র অসংখ্যবার সাম্যাবস্থায় থাকে। এই সময়ে পরিবর্তন খুব ধীর গতিতে হয়। একটি বিষয়ে বিশেষভাবে সতর্ক করা যায় যে, আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন মাত্রই ধীর গতিতে পরিবর্তন, কিন্তু ধীর গতিতে পরিবর্তন মাত্রেই আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন নয়। এজন্য তন্ত্র কল্পিত-সাম্যে (virtual equilibrium) থাকা একান্তভাবে প্রয়োজন। বল ও উষ্ণতার পার্থক্য সসীম হওয়া সত্ত্বেও যদি পরিবর্তন কোন কারণে ধীর গতিতে অনুষ্ঠিত হয় তবে সেই পরিবর্তনকে আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন বলা ভুল হইবে। পর্যায়ক্রমে অনেকগুলি অণু-পরিবর্তনের ফলে তন্ত্রের কোন পরিবর্তন হইলে তাহাকেই আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন বলা হইবে। কোন স্তম্ভকের মুখে পিস্টনের উপর ভর পর্যায়ক্রমে δm পরিবর্তন করিলে ($\delta m \rightarrow 0$) অথবা গ্যাস-ভর্তি স্তম্ভকটিকে চুল্লির উপর বসাইয়া চুল্লির উষ্ণতা পর্যায়ক্রমে $\delta\theta$ পরিবর্তন করিলে

$(\delta\theta \to 0)$ আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে গ্যাসের অবস্থা পরিবর্তিত হইবে বলা যায়।

আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন চলাকালে তন্ত্রে ঘর্ষণ (friction), সান্দ্রতা (viscosity), ও শৈথিল্য (hysteresis) ইত্যাদি কারণে কোন শক্তি ব্যয় না হইলে ঐ পরিবর্তনকে উৎক্রমনীয় পরিবর্তন (reversible change) বলা হইবে। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তন্ত্র এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থায় যাইবার সময় যে কল্পিত পথ অনুসরণ করে তাহাকে উৎক্রমনীয় পথ (reversible path) বলে। উৎক্রমনীয় পথে তন্ত্রের কোন পরিবর্তনের পর বিপরীত প্রক্রিয়ায় একই পথে উহাকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনিলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে মোট কোন পরিবর্তন (net change) হইবে না। উৎক্রমনীয়তা তাপগতিতত্ত্বে একটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয় এবং সেই কারণে পঞ্চম পরিচ্ছেদে ঐ সম্পর্কে বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

1·10. বিভিন্ন প্রকারের তাপগতীয় তন্ত্র (Different thermodynamic systems) :

1. **রাসায়নিক তন্ত্র** (Chemical system)—নির্দিষ্ট ভরের কোন রাসায়নিক বস্তু যদি অভিকর্ষজ (gravitational), তড়িৎ ও চুম্বক বলের দ্বারা প্রভাবিত না হয় তবে ঐ বস্তুকে রাসায়নিক তন্ত্র বলা হইবে। রাসায়নিক তন্ত্র সকল সময়ে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উপর উদস্থিতিক চাপ (hydraustatic pressure) প্রয়োগ করে। রাসায়নিক তন্ত্রে যদি একটি মাত্র উপাদান (component) থাকে তবে তন্ত্রটিকে বিশুদ্ধ রাসায়নিক তন্ত্র (pure chemical system) এবং অন্যথায় উহাকে মিশ্রণ বলা হয়। রাসায়নিক তন্ত্র একটি মাত্র দশায় (phase) থাকিলে তাহাকে সমসত্ত্ব রাসায়নিক তন্ত্র (homogeneous chemical system) বলে। একই সঙ্গে বিভিন্ন অবস্থায় থাকিলে (যেমন বরফ ও বরফ গালানো জল ; আবদ্ধ স্থানে তরল ও উহার বাষ্প ইত্যাদি) তন্ত্রকে অসমসত্ত্ব রাসায়নিক তন্ত্র (heterogeneous chemical system) বলা হইবে।

সাম্যাবস্থায় রাসায়নিক তন্ত্রের তিনটি চল চাপ P, আয়তন V এবং উষ্ণতা θ নির্দিষ্ট। ইহাদের মধ্যে দুইটি কেবলমাত্র তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল। সাম্যাবস্থায় P, V, θ-এর সাহায্যে রাসায়নিক তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণকে প্রকাশ করা হইবে। যে কোন গ্যাস বিশুদ্ধ সমসত্ত্ব তন্ত্র বলিয়া বিবেচিত হয়।

সাম্যাবস্থায় কোন রাসায়নিক তন্ত্রের চাপ যদি P হয় তবে আয়তনে dV অণু-পরিবর্তনের জন্য প্রয়োজনীয় কার্য হইবে

$$\delta W = P dV$$

এবং আদি ও অন্তিম সাম্যাবস্থার মধ্যে কার্য হয়

$$W = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 P dV$$

আদর্শ গ্যাসের আপাত-সাম্যীয় সমোষ্ণ-পরিবর্তনে (isothermal quasi-static change),

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \ ln \frac{V_2}{V_1} \quad (n \text{ গ্রাম-অণুর জন্য})$$

লক্ষ্য করা যায় যে, পরিবর্তন আপাত-সাম্যীয় উপায়ে হইয়াছে বলিয়া আদর্শ গ্যাসের সাম্যাবস্থার সমীকরণ $PV = RT$ প্রয়োগ করা সম্ভব হইয়াছে।

2. **তত-তার** (Strained wire)—তত-তারের ক্ষেত্রে চাপ (বায়ুর চাপ) অপরিবর্তিত থাকে এবং আয়তনের পরিবর্তন খুবই সামান্য। এইজন্য চাপ P ও আয়তন V তাপগতীয় চল হিসাবে গণ্য হইবে না। নিম্নলিখিত তিনটি চল তন্ত্রের সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে।

(i) তারের উপর টান (tension) τ ; (ii) তারের দৈর্ঘ্য L এবং (iii) উষ্ণতা θ।

τ, L, θ-কে লইয়া অবস্থার সমীকরণ জানা যায় না, তবে স্থির উষ্ণতায় স্থিতিস্থাপক সীমার মধ্যে (within the limit of elasticity),

$$\tau = C(L - L_0)$$

ইহাকে হুকের সূত্র (Hooke's law) বলা হয়। C তারের জন্য একটি ধ্রুবক এবং L_0 টান-শূন্য অবস্থায় উহার দৈর্ঘ্য। সাম্যাবস্থায় তারের অভ্যন্তরে প্রতিরোধী বল (resistive force) বাহিরের টানকে উপশম করে। প্রতিরোধী বল হইবে প্রস্থচ্ছেদ ও পীড়নের গুণফল (resistive force = cross-section × stress)। তারের উপর টান τ অবস্থায় দৈর্ঘ্যের অণু-পরিবর্তনের জন্য কার্যের পরিমাণ

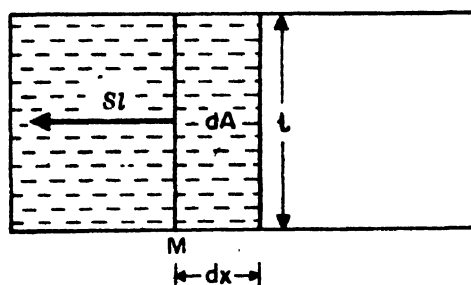
$$\delta W = -\tau \, dL$$

দৈর্ঘ্য বৃদ্ধি পাইয়াছে ধরিয়া লইয়া কার্যের হিসাব লেখা হইয়াছে। আভ্যন্তরীণ

প্রতিরোধী বলের বিরুদ্ধে তারের প্রসারণের জন্য তন্ত্রের উপর কার্য করা হইবে। সেই কারণে ঋণাত্মক চিহ্ন ব্যবহৃত হইল।

3. **পৃষ্ঠ-সর** (Surface film)—কোন পৃষ্ঠ-সরকে একটি সম্প্রসারিত ঝিল্লি (stretched membrane) হিসাবে কল্পনা করা যায়। তলের উপর কোন কল্পিত রেখার লম্ব বরাবর একই তলে (tangential to the surface and along the perpendicular to an imaginary line on the surface) বল ক্রিয়া করিবার ফলে পৃষ্ঠ-সর সংকুচিত অবস্থায় থাকিতে চেষ্টা করে। কল্পিত রেখার একক দৈর্ঘ্যের উপর যে বল ক্রিয়া করে তাহাকে ঐ তরলের পৃষ্ঠ-টান (surface tension) বলে। পৃষ্ঠ-সরের জন্য তাপগতীয় চল হইবে এইরূপ—(i) তরলের পৃষ্ঠ-টান S, (ii) সরের ক্ষেত্রফল A এবং (iii) উষ্ণতা θ। অবস্থার সমীকরণ জানা যায় না, তবে উষ্ণতা-পৃষ্ঠটান সম্পর্ক হইবে

$$S_t = S_o\left(1-\frac{t}{t'}\right)^n$$

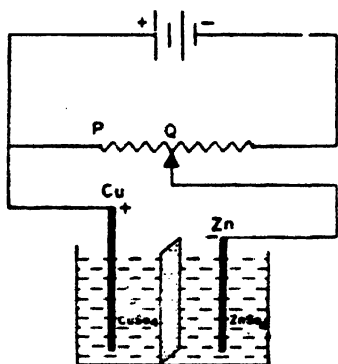
S_t ও S_o হয় যথাক্রমে t°C ও 0°C উষ্ণতায় তরলের পৃষ্ঠ-টান, t' নির্দিষ্ট তরলের জন্য একটি বিশেষ উষ্ণতা (সন্ধি-উষ্ণতা বা critical temperature এর কয়েক ডিগ্রী নিচে) এবং $1<n<2$। বিভিন্ন তরলের জন্য n-এর মান বিভিন্ন।

চিত্র 1·1

সরের সীমা রেখা MN-কে ($MN=l$) dx দূরত্বে সরাইলে ক্ষেত্রফলের পরিবর্তন $dA=ldx$ (চিত্র 1·1)। এই পরিবর্তন করিতে টানের বিরুদ্ধে কার্য হইবে

$$\delta W = -S\,ldx = -S\,dA$$

তন্ত্রের উপর কার্য করা হইতেছে বুঝাইবার জন্য ঋণাত্মক চিহ্ন ব্যবহার করা হইল।

4. **উৎক্রমণীয় তড়িৎ-কোষ** (Reversible cell)—উৎক্রমণীয় তড়িৎ-কোষকে একটি তাপগতীয় তন্ত্র বলা হয়। নিম্নে একটি সাধারণ কোষের কার্যপ্রণালী আলোচনা করিয়া উহার সহিত একটি উৎক্রমণীয় কোষের কার্যপ্রণালীর পার্থক্য দেখানো হইল।

একটি সরল তড়িৎ-কোষে তামা ও দস্তার দুইটি দণ্ড বা পাত লঘু সালফিউরিক অ্যাসিড দ্রবণে (dil. H_2SO_4) ডুবানো অবস্থায় থাকে। বহির্বর্তনীতে উহারা পরিবাহী বস্তুর দ্বারা যুক্ত হইলে তামা হইতে দস্তায় এবং দ্রবণের অভ্যন্তরে দস্তা হইতে তামায় তড়িৎ-প্রবাহ চলিতে থাকে। তড়িৎ-প্রবাহ চলার কালে দস্তার দণ্ডটি ক্ষয় পায় এবং হাইড্রোজেন অণু তামার তড়িৎদ্বারে (electrode) বুদবুদ আকারে নির্গত হয়। কোন পরিবাহীর বিভব-প্রভেদ (potential difference) বা অন্য কোন কোষের সাহায্যে উহার অভ্যন্তরে বিপরীত দিকে তড়িৎ-প্রবাহ চালাইয়া কোষটিকে পূর্বের অবস্থায় ফিরাইয়া আনা যায় না। এই কারণে এই ধরনের কোষকে উৎক্রমণীয় কোষ বলিতে পারি না।

চিত্র 1·2

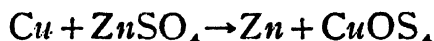
মনে করা যাক, তামা ও দস্তার দণ্ড দুইটি যথাক্রমে একটি কাচের পাত্রে রাখা সম্পৃক্ত (saturated) $CuSO_4$ ও $ZnSO_4$ দ্রবণে ডুবানো এবং ঐ দ্রবণ-দুইটি একটি সচ্ছিদ্র দেওয়াল দ্বারা পৃথক্ করা হইয়াছে। ঐ কোষের তড়িৎচালক বল বা *e. m. f.* E দ্রবণের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। তামা ও দস্তার দণ্ড-দুইটি পোটেনসিওমিটার (potentiometer) বর্তনীতে দুইটি বিন্দু P ও Q-এর সহিত যুক্ত হইবার পরে (চিত্র 1·2) $V_p - V_q = E$ হইলে কোষটিতে সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়। এই অবস্থায় কোষের অভ্যন্তরে সমস্ত বিক্রিয়া বন্ধ হইবে এবং বর্তনী সম্পূর্ণ হওয়া সত্ত্বেও কোষটিতে কোন তড়িৎ প্রবাহিত হইবে না। আলোচনার সুবিধার জন্য $V_p - V_q = E'$ লেখা হইল।

$E' = E$ সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে এবং ইহা ব্যতীত—

(i) $E' < E$, এই সময়ে কোষের অভ্যন্তরে Zn দণ্ড হইতে Cu দণ্ডে তড়িৎ চালিত হয়। এই সময়ে Zn দ্রবীভূত হইবে এবং Cu জমা হইবে,

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$$

(ii) $E' > E$, তড়িৎ-প্রবাহ ও রাসায়নিক বিক্রিয়া বিপরীত মুখী হইবে, Cu দ্রবণে যাইবে এবং Zn জমা হইবে

$$Cu + ZnSO_4 \rightarrow Zn + CuOS_4$$

এই কারণে তড়িৎ-প্রবাহ চালাইবার পর কোষটিকে পুনরায় পূর্বের অবস্থায় ফিরাইয়া আনা সম্ভব হয়। তড়িৎ-প্রবাহের সময় যে কার্য করা হয় তাহা তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হইবে। এইভাবে উৎপন্ন তাপের পরিমাণ i^2Rt/J (জুলের সূত্র)। প্রবাহ যে দিকেই হউক না কেন সকল সময়েই তাপ উৎপন্ন হইবে—প্রবাহের দিক্ পরিবর্তন হইলে তাপ উৎপন্ন হওয়ার পরিবর্তে তাপ-শোষণ হইতে পারে না। এই কারণে E ও E' এর পার্থক্য খুব সামান্য হইলে $(i \rightarrow o)$ তবেই কোষটিকে সম্পূর্ণরূপে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরইয়া আনা সম্ভব হইবে। উপরে বর্ণিত কোষটি এইভাবে $(i \rightarrow o)$ কার্য করিলে উহাকে উৎক্রমনীয় কোষ বলা হইবে। অণুপরিমাণ তড়িৎ-চালনা করিতে কোষটি যে কার্য করিবে তাহা হয়

$$\delta W = Edq = Eidt$$

t সেকেণ্ড ধরিয়া প্রবাহমাত্রা i অব্যাহত থাকায় মোট কার্য হইবে

$$\Delta W = \int_o^t Eidt$$

E ভোল্ট, i অ্যাম্পিয়ার ও t সেকেণ্ডে লিখিলে কার্যকে জুলের (Joule) এককে প্রকাশ করা হইবে।

5. **চৌম্বক তন্ত্র** (Magnetic system)—চৌম্বক বলক্ষেত্রে রাখা প্যারাচুম্বক পদার্থ (paramagnetic substance) একটি তাপগতীয় তন্ত্র হিসাবে বিবেচিত হইতে পারে। প্রকৃতপক্ষে চৌম্বক বলক্ষেত্রে কোন বস্তুর প্রকৃতি উহার অণু-পরমাণুর চৌম্বক ধর্মের উপর নির্ভর করে। প্যারাচুম্বক পদার্থের পরমাণুর নিউক্লিয়াসের চতুর্দিকে ইলেকট্রনগুলি অবিরাম গতিতে ঘুরিতে থাকে। ইহার ফলে পরমাণুগুলিতে অণু-পরিমাণে স্থায়ী চৌম্বক-ভ্রামকের (permanent magnetic moment) উৎপত্তি হয়। চৌম্বক বলক্ষেত্রের

প্রভাবে পারমাণবিক চুম্বকগুলি একই দিকে বিন্যস্ত হয় এবং ফলে সামগ্রিকভাবে উহা চুম্বকত্ব প্রাপ্ত হয়। পদার্থের চৌম্বক-প্রাবল্য (intensity of magnetisation) হইবে,

$$I=\frac{M}{V}$$

M বস্তুর চৌম্বক-ভ্রামক এবং V উহার আয়তন। চৌম্বক-প্রাবল্য, চৌম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা (intensity of the magnetic field) H এবং উষ্ণতা θ-এর উপর নির্ভর করে। উষ্ণতা ও চৌম্বকক্ষেত্রের তীব্রতা স্থির থাকিলে পারমাণবিক চুম্বকের ভ্রামক-অক্ষ H-এর সহিত একটি নির্দিষ্ট কোণে থাকে। এই অবস্থা প্যারাচুম্বক পদার্থের সাম্যাবস্থা। এই অবস্থায় উহার চৌম্বক-ভ্রামক হইবে

$$M=\sum \mu \cos \varphi$$

μ হয় পারমাণবিক চুম্বকের চৌম্বক-ভ্রামক এবং φ উহার ভ্রামক-অক্ষ ও চৌম্বক বলক্ষেত্রের অন্তর্ভূত কোণ। এই তাপগতীয় তন্ত্রের তিনটি চল হইতেছে (i) চৌম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা H ; (ii) চৌম্বক-প্রাবল্য I অথবা আবিষ্ট চৌম্বক-ভ্রামক M এবং (iii) উষ্ণতা θ।

প্যারাচুম্বক পদার্থে উষ্ণতা, চৌম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা ও আবিষ্ট চৌম্বক-ভ্রামকের মধ্যে যে সম্পর্ক তাহা কুরী (Curie)-র সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়, এইভাবে—

$$M=C\,\frac{H}{T}\,V$$

C একটি ধ্রুবক রাশি এবং ইহাকে কুরী-র ধ্রুবক বলা হয়। V প্যারাচুম্বক পদার্থের আয়তন এবং আদর্শ গ্যাস-স্কেলে উহার উষ্ণতা T। সমীকরণটিকে কুরী-র সমীকরণ বলা হয়—ইহাকে প্যারাচুম্বক পদার্থের অবস্থার সমীকরণ বলা যায়। চৌম্বক-ভ্রামক dM পরিমাণে বৃদ্ধি করিতে প্রয়োজনীয় কার্য হইবে

$$\delta W=-H\,dM$$

চৌম্বকত্ব বৃদ্ধি করিতে পদার্থের উপর কার্য করা হয় বুঝাইতে ঋণাত্মক চিহ্ন ব্যবহার করা হইল।

উপরে যে পাঁচটি তাপগতীয় তন্ত্রের আলোচনা করা হইল তাহাদের প্রত্যেকটির জন্য নিরপেক্ষ চল হইবে কেবলমাত্র দুইটি। পূর্বেই উল্লেখ করা

হইয়াছে যে দ্বি-চল তন্ত্রের সাম্যাবস্থায় অণু-পরিবর্তনের জন্য কার্যের হিসাব লেখা হয়

$$\delta W = Y dX$$

এখানে Y তন্ত্রের সংকীর্ণ চল এবং X উহার ব্যাপক চল। নিম্নে বিভিন্ন তন্ত্রের সংকীর্ণ ও ব্যাপক চলের একটি তালিকা দেওয়া হইল।

সারণী 1·1 সংকীর্ণ চল ও ব্যাপক চলের তালিকা

তন্ত্র	সংকীর্ণ চল	ব্যাপক চল
রাসায়নিক তন্ত্র	চাপ P	আয়তন V
তত-তার	টান τ	দৈর্ঘ্য L
পৃষ্ঠ-সর	পৃষ্ঠ-টান S	ক্ষেত্রফল A
উৎক্রমনীয় তড়িৎকোষ	তড়িচ্চালক বল E	তড়িৎ-আধান q
প্যারাচুম্বক পদার্থ	চৌম্বকক্ষেত্রের তীব্রতা **H**	চৌম্বক-ভ্রামক **M** অথবা চৌম্বক-প্রাবল্য **I**

সমসারক চাপে (isotropic pressure) চৌম্বক বলক্ষেত্রে রাখা কোন প্যারাচুম্বক পদার্থকে চিন্তা করিলে চাপ P, আয়তন V, চৌম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা **H**, চৌম্বক-ভ্রামক **M** এবং উষ্ণতা θ উহার চল বলিয়া বিবেচনা করা যাইতে পারে। ইহাদের মধ্যে P, **H** এবং θ ইচ্ছামত পরিবর্তন করা যায়—উহারা ঐ কারণে তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল। এই তন্ত্রের জন্য দুইটি অবস্থার সমীকরণ থাকিবে তাহাদের প্রত্যেকটিকে নিম্নলিখিত ভাবে লেখা যাইতে পারে

$$f(P, V, \mathbf{H}, \mathbf{M}, \theta) = 0$$

উপরের উদাহরণটি একটি তিন চলের তাপগতীয় তন্ত্র—এক্ষেত্রে স্বাতন্ত্র্য সংখ্যা তিন।

প্রশ্নমালা

1. পদার্থের আণবিক গতিতত্ত্ব ও তাপগতিতত্ত্বে দৃষ্টিভঙ্গীর পার্থক্য আলোচনা কর। পরিসাংখ্যিক তাপগতিতত্ত্বের উদ্দেশ্য কি ?

2. তাপগতীয় সাম্যাবস্থা ও তাপগতীয় চল ব্যাখ্যা কর। ব্যাপক চল ও সংকীর্ণ চলের মধ্যে পার্থক্য কি ? অবস্থার সমীকরণ বলিতে কি বুঝ ?

3. আন্তর-শক্তি বলিতে কি বুঝ ? আন্তর-শক্তি ও তাপশক্তির পার্থক্য

বুঝাইয়া বল। পরিবর্তনের পর তন্ত্র প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিলে উহার আন্তর-শক্তির কোন পরিবর্তন হইবে কি ?

4. আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তনের অর্থ কি ? গ্যাসের জন্য সমোষ্ণ আপাত-সাম্যীয় পরীক্ষাটি বুঝাইয়া দাও। তন্ত্রের পরিবর্তন আপাত-সাম্যীয় উপায়ে না হইলে অবস্থার সমীকরণ প্রয়োগ করা যায় কি ?

5. এক গ্রাম-অণু পরিমাণ গ্যাস আপাত-সাম্যীয় সমোষ্ণ পরিবর্তনে প্রারম্ভিক অবস্থা (P_i, V_i, T_i) হইতে অন্তিম অবস্থা (P_f, V_f, T_f)-এ পৌঁছাইবার সময় যে কার্য করিবে তাহা হিসাব কর।

গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ,

$$\text{(i)}\quad P(V-b)=RT$$

$$\text{(ii)}\quad \left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

$$\text{(iii)}\quad P(V-b)e^{\frac{a}{RVT}}=RT$$

দেখাও যে $V_f > V_i$ হইলে গ্যাস কার্য করিবে এবং $V_f < V_i$ হইলে গ্যাসের উপর কার্য করা হইবে।

6. আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে আপাত-সাম্যীয় রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের সময় গ্যাসের চাপ ও আয়তনের মধ্যে সম্পর্ক দেখা যায়,

$$PV^{\gamma}=K$$

γ ও K উভয়েই ধ্রুবক। প্রারম্ভিক অবস্থা (P_i, V_i) ও অন্তিম অবস্থা (P_f, V_f)-এর মধ্যে উপরোক্ত পদ্ধতিতে গ্যাস যে কার্য করে তাহা হিসাব কর।

7. কোন একটি স্থিতিস্থাপক বস্তুর অবস্থার সমীকরণ

$$\tau = KT\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L}\right)$$

K একটি ধ্রুবক, এবং টান-হীন অবস্থায় দৈর্ঘ্য L_0 কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক। আপাত-সাম্যীয় সমোষ্ণ প্রক্রিয়ায় উহাকে L_0 হইতে $L_0/2$ দৈর্ঘ্যে সংনমিত করিতে যে কার্যের প্রয়োজন তাহা হিসাব কর।

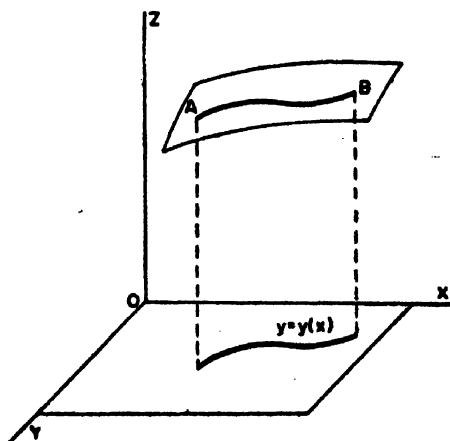
8. দেখাও যে প্যারাচুম্বকীয় বস্তু কুরী সূত্র অনুসরণ করিলে স্থির উষ্ণতায় আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে চৌম্বকক্ষেত্রের প্রাবল্য শূন্য (zero) হইতে H পর্যন্ত বৃদ্ধি করিতে প্রয়োজনীয় কার্য

$$W=-\frac{CVH^2}{2T}$$

গাণিতিক প্রস্তুতি

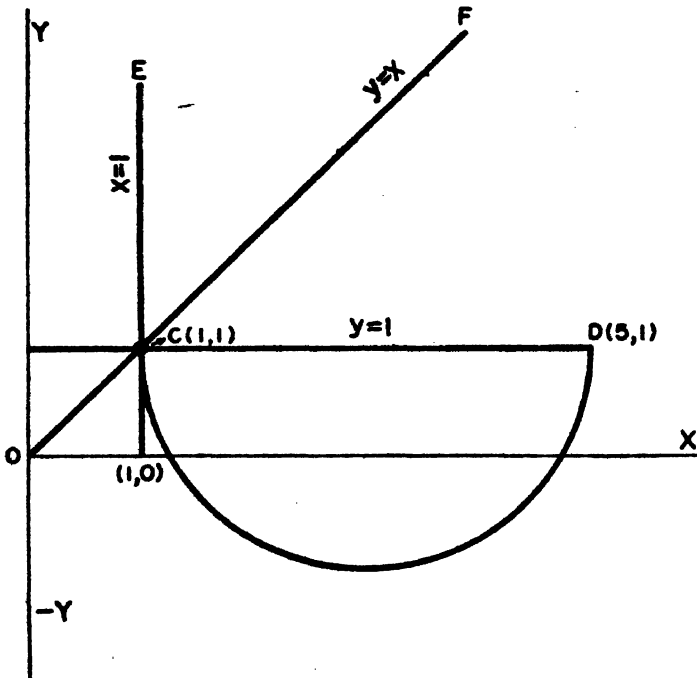
(Mathematical Preliminaries)

তাপগতিতত্ত্বে গাণিতিক প্রয়োগ মুখ্যতঃ আংশিক অবকলনে (partial differential calculus) সীমাবদ্ধ। সেই কারণে আংশিক অবকলন সংক্রান্ত কয়েকটি প্রয়োজনীয় বিষয় নিম্নে আলোচনা করা হইল। পরবর্তী অংশে অনেকক্ষেত্রে এই সিদ্ধান্তগুলিকে বারবার প্রয়োগ করা হইবে।

2·1. সূচক চিত্র (Indicator diagram) : মনে করি, z নিরপেক্ষ চল x ও y-এর একটি সন্তত অপেক্ষক (continuous function of independent variables x and y)। z-এর মান x ও y-এর মানের উপর নির্ভর করে এবং সেই কারণে xy তলে প্রতিটি বিন্দু-সাপেক্ষে

চিত্র 2·1

z-এর একটি করিয়া নির্দিষ্ট মান থাকে। ত্রিমাত্রিক ভূমিতে (three dimensional space) P $(x_i, \ y_i, \ z_i)$ বিন্দুসমূহ যে তলে অবস্থিত তাহাকে z-তল বলা হইবে। z-তলে দুইটি নির্দিষ্ট বিন্দু A ও B-এর মধ্যে অসংখ্য সংযোগকারী রেখা কল্পনা করা যাইতে পারে। রেখাগুলি সবই z-তলে অবস্থিত। xy-তলে ঐ সংযোগকারী রেখাকে অভিক্ষেপ (project) করিলে যে রেখাটি পাওয়া যাইবে তাহাকে $y = y(x)$—এই অপেক্ষকের

সাহায্যে প্রকাশ করা যায় (চিত্র 2·1)। প্রকৃতপক্ষে এই অপেক্ষক $y=y(x)$-এর সাহায্যে z-তলে A এবং B-এর মধ্যে পরিবর্তনের পথ নির্দেশ করা যাইতে পারে। এই কারণে $y=y(x)$-এর সঞ্চার পথকে সূচক চিত্র (indicator diagram) বলা হয়। তাপগতিতত্ত্বে সূচক চিত্রের বিশেষ গুরুত্ব রহিয়াছে। সূচক চিত্রে y-কে x-এর অপেক্ষক হিসাবে প্রকাশ করা হয় বলিয়া z-কে কেবলমাত্র x-এর অপেক্ষক বলা যাইতে পারে।

চিত্র (2·2)-এ CE ও CF রেখা-দুইটির সমীকরণ যথাক্রমে $x=1$ ও $y=x$। ঐ চিত্রে C ও D সংযোগকারী সরলরেখা ও অর্ধবৃত্তের সমীকরণ যথাক্রমে $y=1$ এবং $(x-3)^2+(y-1)^2=4$। প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে

চিত্র 2·2

সূচক চিত্রকে $f(x, y)=c$ (ধ্রুবক) এই সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা সম্ভব। অপেক্ষক f-এর প্রকৃতি (form of the function) সূচক চিত্রের উপর নির্ভর করে।

2·2. অবকল (Differential) : আমরা জানি একচল অপেক্ষক $y=y(x)$-এর ক্ষেত্রে

$$\lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx}$$

$$\therefore \quad \Delta y = \frac{dy}{dx} \Delta x + \varepsilon \, \Delta x \; ;$$ ε একটি অণুরাশি এবং

$$\lim_{\Delta x \to 0} \varepsilon = 0$$

নিরপেক্ষ চল x-এর অণু-পরিবর্তনের জন্য y-এর পরিবর্তনকে অবকল বলা হয়—ইহা হইবে,

$$dy = \frac{dy}{dx} dx \tag{2·1}$$

অথবা, $$dy = y(x+\Delta x) - y(x); \text{ যখন, } \Delta x \to 0$$

অনুরূপভাবে একাধিক চলের অপেক্ষক $z=z(x, y)$-এর ক্ষেত্রে অবকলের সংজ্ঞা দেওয়া যায়। নিরপেক্ষ চল x ও y-এর পরিবর্তনের ফলে z-এর পরিবর্তন

$$\Delta z = z(x+\Delta x, y+\Delta y) - z(x, y)$$

$$= z(x+\Delta x, y+\Delta y) - z(x, y+\Delta y) + z(x, y+\Delta y) - z(x, y)$$

$$\lim_{\Delta x \to 0} \frac{z(x+\Delta x, y+\Delta y) - z(x, y+\Delta y)}{\Delta x} = \frac{\partial z(x, y+\Delta y)}{\partial x}$$

অথবা, $$z(x+\Delta x, y+\Delta y) - z(x, y+\Delta y)$$

$$= \frac{\partial z(x, y+\Delta y)}{\partial x} \Delta x + \varepsilon_1 \, \Delta x$$

এখানে পূর্বের মতো ε_1 একটি অণুরাশি এবং $\lim_{\Delta x \to 0} \varepsilon_1 = 0$

$$\lim_{\Delta y \to 0} \frac{\partial z(x, y+\Delta y)}{\partial x} = \frac{\partial z(x, y)}{\partial x}$$

$$\therefore \quad \frac{\partial z(x, y+\Delta y)}{\partial x} = \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} + \varepsilon_2$$

এখানে ε_2 একটি অণুরাশি এবং $\lim_{\Delta y \to 0} \varepsilon_2 = 0$

অন্যদিকে $z(x, y+\Delta y)-z(x, y)=\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}\Delta y+\varepsilon'\Delta y$

একই কারণে, ε' একটি অণুরাশি এবং $\lim\limits_{\Delta y \to 0} \varepsilon'=0$

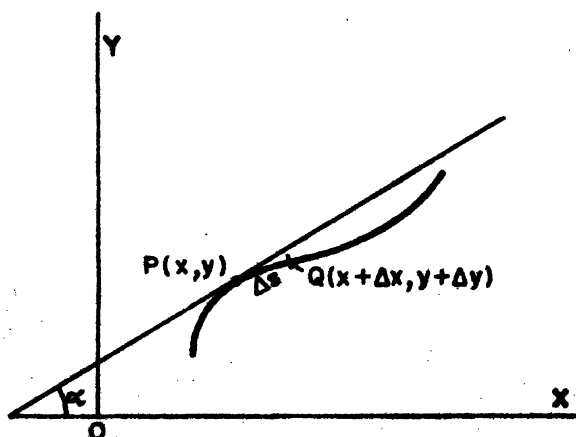
$$\therefore \quad \Delta z=\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\Delta x+\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}\Delta y$$
$$+[\varepsilon_1+\varepsilon_2]\Delta x+\varepsilon'\,\Delta y$$
$$=\frac{\partial z(x, y)}{\partial x}\Delta x+\frac{\partial z(x, y)}{\partial y}\Delta y+\varepsilon\,\Delta x+\varepsilon'\Delta y$$

এখানে $\varepsilon_1+\varepsilon_2=\varepsilon$ লেখা হইল।

Δz, Δx ও Δy প্রত্যেকটি অণুরাশি হইলে, $\varepsilon \to 0$ ও $\varepsilon' \to 0$,

$$\text{এবং } dz=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \qquad \cdots \quad (2\cdot2)$$

টেলর-এর উপপাদ্য (Taylor's theorem) অনুসারে অপেক্ষক $z(x+\Delta x, y+\Delta y)$-এর বিস্তৃতির পর দ্বিঘাত ও উচ্চতরঘাত সম্পন্ন (second and higher order) পদগুলিকে বর্জন করিলে সরাসরি ঐ একই সিদ্ধান্তে পৌঁছানো যায়।

2·3. দিক্-অবকলন গুণাংক (Directional derivative): কোন অপেক্ষক $z=z(x, y)$-এর ক্ষেত্রে $P(x, y)$ বিন্দুতে অবকল গুণাংক

চিত্র 2·3

(differential coefficient) নির্দিষ্ট নয়। বিভিন্নদিকে অবকল গুণাংক বিভিন্ন হইবে। মনে করি, সূচক রেখার উপর কোন নির্দিষ্ট একটি বিন্দু হইতে ঐ সূচক রেখার উপর অন্য কোন বিন্দুর দূরত্ব s। সেক্ষেত্রে আমরা লিখিতে পারি, $x=x(s)$ এবং $y=y(s)$। চিত্র (2·3)-এ সূচক রেখার উপর দুইটি বিন্দু $P(x, y)$ ও $Q(x+\Delta x, y+\Delta y)$-এর দূরত্ব Δs। এক্ষেত্রে $\Delta x \to 0$ এবং $\Delta y \to 0$ হইলে $\Delta s \to ds$; ঐ সীমিত অবস্থায়

$$dz=\frac{\partial z}{\partial x}dx+\frac{\partial z}{\partial y}dy$$

এবং
$$\frac{dz}{ds}=\operatorname*{Lim}_{\Delta s\to 0}\frac{\Delta z}{\Delta s}=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)\left(\frac{dx}{ds}\right)+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)\left(\frac{dy}{ds}\right)$$

$$=\frac{\partial z}{\partial x}\cos\alpha+\frac{\partial z}{\partial y}\sin\alpha$$

$\frac{dz}{ds}$-কে দিক্-অবকল গুণাংক (directional derivative) বলা হয়। $\frac{dz}{ds}$ (x,y) সূচক রেখার P বিন্দুতে স্পর্শক বরাবর $z(x, y)$-এর পরিবর্তনের হার নির্দেশ করে। P বিন্দুগামী বিভিন্ন সূচক রেখার ক্ষেত্রে এই পরিবর্তন হার অবশ্যই ভিন্ন হইবে।

যখন $\alpha=0,\ \frac{dz}{ds}=\frac{\partial z}{\partial x}=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$

$$\alpha=\frac{\pi}{2},\ \frac{dz}{ds}=\frac{\partial z}{\partial y}=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

উদাহরণ। $z=x^2y^3$ হইলে $x=$ ধ্রুবক—এই রেখা বরাবর

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x=3x^2y^2$$

$y=$ ধ্রুবক, এই রেখা বরাবর $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=2xy^3$

$y-x^2=p$(ধ্রুবক), এই সর্ত অনুসারে $z=x^2(p+x^2)^3$

এবং $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_p=2xy^2(y+3x^2)$

2·4. গাণিতিক সূত্র (Mathematical formulae) : মনে করি, তিনটি চল x, y, z-এর কোন অপেক্ষক $f(x, y, z)=0$। সেক্ষেত্রে লেখা যাইতে পারে $x=x(y, z)$ এবং $y=y(x, z)$।

x ও y-এর অবকল হইবে যথাক্রমে

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \qquad \cdots \quad (2·3)$$

এবং $$dy=\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \qquad \cdots \quad (2·4)$$

সমীকরণ (2·4)-এর সাহায্যে সমীকরণ (2·3)-কে লেখা যায়

$$dx=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx+\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\right]+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \qquad (2·5)$$

x ও y-কে নিরপেক্ষ চল হিসাবে চিন্তা করিলে dx ও dz-এর প্রত্যেকটি সম্ভাব্য মানের জন্য সমীকরণ (2·5) প্রযোজ্য হইবে।

(i) যখন $dz=0$ এবং $dx\neq 0$ সেক্ষেত্রে,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z=1 \quad \text{অথবা} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z=\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \qquad \cdots \quad (2·6a)$$

সাধারণভাবে বলা যায় $z=z(x, y)$—এই অপেক্ষকটির জন্য,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \qquad \cdots \quad (2·6b)$$

আবার ; (ii) $dx=0$ এবং $dz\neq 0$ হইলে

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y=0$$

অথবা $$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \qquad \cdots \quad (2·7a)$$

সমীকরণ (2·6b) প্রয়োগ করিয়া লিখিতে পারি

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=-1 \qquad \cdots \quad (2·7b)$$

সমীকরণ (2·2)-কে dx দ্বারা ভাগ করিবার পর $z=$ ধ্রুবক পথে $dx \to 0$ প্রান্তিক মান (limit) লইলে সহজেই সমীকরণ (2·7a)-এ পৌঁছানো যায়। এই সমীকরণটি পরবর্তী আলোচনায় বারবার প্রয়োগ করা হইবে এবং সেই কারণে ইহাকে বিশেষভাবে মনে রাখা প্রয়োজন।

উদাহরণ। রাসায়নিক তন্ত্রের তাপগতীয় চল উহার চাপ P, আয়তন V, উষ্ণতা θ এবং অবস্থার সমীকরণ $f(\mathrm{P}, \mathrm{V}, \theta)=0$

অর্থাৎ $\mathrm{V}=\mathrm{V}(\mathrm{P}, \theta)$; $\mathrm{P}=\mathrm{P}(\mathrm{V}, \theta)$ এবং $\theta=\theta(\mathrm{P}, \mathrm{V})$

এই কারণে $$d\mathrm{V}=\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\theta d\mathrm{P}+\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \theta}\right)_p d\theta$$

$$d\mathrm{P}=\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{V}}\right)_\theta d\mathrm{V}+\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \theta}\right)_v d\theta$$

$$d\theta=\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{V}}\right)_p d\mathrm{V}+\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{P}}\right)_v d\mathrm{P}$$

এবং ঐ সঙ্গে $$\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \theta}\right)_v\left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathrm{V}}\right)_p\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\theta=-1 \qquad \cdots \quad (2·8).$$

আদর্শ গ্যাসের জন্য অবস্থার সমীকরণ হইতেছে $\mathrm{PV}=\mathrm{RT}$, এখানে T গ্যাস-স্কেলে উষ্ণতা।

$$\left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{T}}\right)_v=\frac{\mathrm{R}}{\mathrm{V}},\ \left(\frac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{V}}\right)_p=\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{R}} \text{ এবং } \left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{P}}\right)_\mathrm{T}=-\frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{P}^2}$$

দেখা যায় এই তিনটি আংশিক অবকল গুণাংকের গুণফল -1, অর্থাৎ এই ক্ষেত্রে রাসায়নিক তন্ত্রের সাধারণ সমীকরণ (2·8) প্রযোজ্য।

বাস্তব গ্যাস ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস-এর সমীকরণ (Van-der Waals' equation) অনুসরণ করিলে

$$\left(\mathrm{P}+\frac{a}{\mathrm{V}^2}\right)(\mathrm{V}-b)=\mathrm{RT}$$

এবং $$d\mathrm{P}=\frac{\mathrm{R}}{(\mathrm{V}-b)}\,d\mathrm{T}-\left[\frac{\mathrm{RT}}{(\mathrm{V}-b)^2}-\frac{2a}{\mathrm{V}^3}\right]d\mathrm{V}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \mathrm{T}}\right)_v=\frac{\mathrm{R}}{(\mathrm{V}-b)},\quad \left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{P}}\right)_T=-\frac{1}{\left[\frac{\mathrm{RT}}{(\mathrm{V}-b)^2}-\frac{2a}{\mathrm{V}^3}\right]}$$

এবং $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{(V-b)}{R}\left[\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}\right]$

একেত্রেও $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1$

অতএব ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্যও সাধারণ সমীকরণ (2·8) একইভাবে প্রযোজ্য।

2·5. সম্পূর্ণ অবকলন (Exact or perfect differential) এবং অসম্পূর্ণ অবকলন (imperfect or inexact differential) : মনে করি, $z(x, y)$ দুইটি চল x ও y-এর একমানের অপেক্ষক (single valued function)। এই অপেক্ষকের অবকল গুণাংক $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$, x ও y-এর মানের উপর নির্ভর করে এবং উহাকেও x ও y-এর অপেক্ষক ধরা যায়। y-সাপেক্ষে উহার অবকল গুণাংক নির্ণয় করিলে আমরা z-এর দ্বিতীয় ক্রমের (second order) অবকল গুণাংক পাই

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \left\{\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right\}_x$$

$$= \lim_{\substack{\Delta x \to 0 \\ \Delta y \to 0}} \frac{z(x+\Delta x, y+\Delta y) - z(x, y+\Delta y) - z(x+\Delta x, y) + z(x, y)}{\Delta x \Delta y}$$

অনুরূপভাবে প্রথমে y-সাপেক্ষে ও পরে x-সাপেক্ষে অবকল গুণাংক নির্ণয় করিলে পাই

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right\}_y$$

$$= \lim_{\substack{\Delta x \to 0 \\ \Delta y \to 0}} \frac{z(x+\Delta x, y+\Delta y) - z(x+\Delta x, y) - z(x, y+\Delta y) + z(x, y)}{\Delta x \Delta y}$$

অতএব দেখা যায় যে,

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \qquad \cdots \quad (2·9a)$$

অর্থাৎ অবকল গুণাংক নির্ণয়ে x ও y-এর ক্রম অপ্রাসঙ্গিক। আবার যেহেতু z-এর মান কেবলমাত্র x ও y-এর মানের উপর নির্ভর করে

$$\int_P^Q dz = z_Q - z_P \qquad \cdots \quad (2·9b)$$

এক্ষেত্রে P হইতে Q বিন্দুতে যে কোন পথেই যাওয়া যাক না কেন dz-এর সমাকল একই হইবে। আবার একটি চক্রাকার পথে যদি P বিন্দু হইতে সুরু করিয়া আবার P বিন্দুতেই ফিরিয়া আসা যায় তবে,

$$\oint dz = 0 \qquad \cdots \quad (2{\cdot}9c)$$

সমীকরণ ($2{\cdot}9a$), ($2{\cdot}9b$) এবং ($2{\cdot}9c$) হইতে যে তিনটি নির্দেশ পাওয়া গেল তাহা যে কোন একমানের সন্তত অপেক্ষক (single valued and continuous function) z-এর ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। এই সকল ক্ষেত্রে dz এই অবকল, অপেক্ষক z-এর অণুপরিবর্তন সূচিত করে। অনেকক্ষেত্রে এমন একটি রাশি δz থাকিতে পারে যাহা কোন অপেক্ষকের অণুপরিবর্তন নয় যেমন δQ ও δW। সেক্ষেত্রে উপরের সমীকরণ-তিনটিই অশুদ্ধ হইবে। এইরূপ অবস্থায় δz-কে অসম্পূর্ণ অবকল বলা হয়। dz জাতীয় রাশি, যাহারা উপরোক্ত সর্ত তিনটি মানিয়া থাকে, তাহাদিগকে যথার্থ বা সম্পূর্ণ অবকল বলা হইবে।

2·6. পাফিয়ান (Pfaffian or Pfaff's expresion) :

$M(x, y)dx + N(x, y)dy = \delta$ জাতীয় রাশিকে Pfaff's expression বা পাফিয়ান বলা হয়। কোন পাফিয়ান যদি চল x ও y-এর কোন অপেক্ষকের অবকল হয় তবে ঐ পাফিয়ানটিকে সম্পূর্ণ বা যথার্থ অবকল বলা হয়। পাফিয়ানটি যদি চল x ও y-এর কোন অপেক্ষকের অবকল না হয় তবে ঐ পাফিয়ানকে অসম্পূর্ণ অবকল বলা হইবে।

মনে করি, $Mdx + Ndy$,—এই পাফিয়ানটি একটি যথার্থ অবকল। ইহা অবশ্যই চল x, y-এর কোন অপেক্ষকের অবকল হইবে। $z(x, y)$ এই অপেক্ষক হইলে,

$$dz = Mdx + Ndy$$

$$\text{কিন্তু} \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\therefore \quad M(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \text{ ও } N(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

এক্ষণে $z(x, y)$ চল x ও y-এর অপেক্ষক এবং সেই কারণে dz একটি যথার্থ অবকল। সমীকরণ ($2{\cdot}9a$)এর সর্ত অনুসারে

$$\left\{\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right\}_x = \left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right\}_y \quad \text{অথবা} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

অতএব, pfaffian $M(x, y)dx+N(x, y)dy=\delta$ একটি যথার্থ অবকল হইবার সর্ত হইল,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{2·10}$$

যদি $\frac{\partial M}{\partial y}\neq\frac{\partial N}{\partial x}$ তবে δ একটি অসম্পূর্ণ অবকল। সকলক্ষেত্রেই পাফিয়ান δ ও অবকলের বাহ্যিকরূপ একই হয়। অবকলের ন্যায় পাফিয়ানকেও ইচ্ছানুসারে ক্রমান্বয়ে ক্ষুদ্র হইতে ক্ষুদ্রতর মানে লইয়া যাওয়া সম্ভব [$\delta\to0$ যখন dx ও $dy\to0$]। কিন্তু δ ও dx, dy, dz-এর মধ্যে মূলগত পার্থক্য রহিয়াছে। পাফিয়ান δ যে সকল ক্ষেত্রেই x, y চলের সুনির্দিষ্ট অপেক্ষকের অবকল (differential of a well defined function of x and y) হইবেই এরূপ কোন বাধ্যবাধকতা নাই। যেহেতু dx, dy, dz দ্বারা x, y, z এই রাশি-তিনটির অণুপরিবর্তন সূচিত হয় তাই ইহারা সকলেই যথার্থ অবকল। পক্ষান্তরে δ যথার্থ অবকল হইতেও পারে আবার নাও হইতে পারে।

উদাহরণ। (i) $\delta=(2x+y)dx+(2y+x)dy$

এখানে ; $M=(2x+y)$ এবং $N=(2y+x)$

$$\frac{\partial M}{\partial y}=1=\frac{\partial N}{\partial x}$$

সুতরাং δ একটি যথার্থ অবকল এবং $\delta=d[(x^2+y^2+xy)]$

(ii) $\delta=(xy\cos xy+\sin xy)\,dx+x^2\cos xy\,dy$

$\equiv M(x, y)\,dx+N(x, y)dx$

এখানে ; $\frac{\partial M}{\partial y}=2x\cos xy-x^2y\;\sin xy=\frac{\partial N}{\partial x}$

এই কারণে δ একটি যথার্থ অবকল এবং $\delta=d(x\sin xy)$

(iii) $\delta=2xy\,dx-(x^2-y^2)dy$

এক্ষেত্রে $\frac{\partial M}{\partial y}=2x$ এবং $\frac{\partial N}{\partial x}=-2x$

δ কোন অপেক্ষকের অবকল নয় এবং ইহা একটি অসম্পূর্ণ অবকল।

(iv) $\delta=(x^3y^2-y)dx-(x^2y^3+x)dy$

এক্ষেত্রে $\dfrac{\partial M}{\partial y}=(2x^3y-1)$ এবং $\dfrac{\partial N}{\partial x}=-(2xy^3+1)$

যেহেতু $\dfrac{\partial M}{\partial y}\neq\dfrac{\partial N}{\partial x}$, δ একটি অসম্পূর্ণ অবকল।

উল্লেখ করা যায় যে, $z(x, y)$ নিরপেক্ষ চল x ও y-এর কোন অপেক্ষক হইলে $\int z(x, y)dx$ অথবা $\int z(x, y)dy$ কেবলমাত্র নির্দিষ্ট পথেই নিরূপণ করা সম্ভব। পথটি নির্দিষ্ট থাকিলে চল-দুইটির একটিকে অন্যটির সাহায্যে প্রকাশ করা যায়। সমাকল্য (integrand) তখন একচলের অপেক্ষক হয় এবং প্রচলিত পদ্ধতিতে দুইটি বিন্দু A ও B-এর মধ্যে নিশ্চিত-সমাকল (definite integral) $\int_A^B z(x, y)dx$ কষা যাইতে পারে।

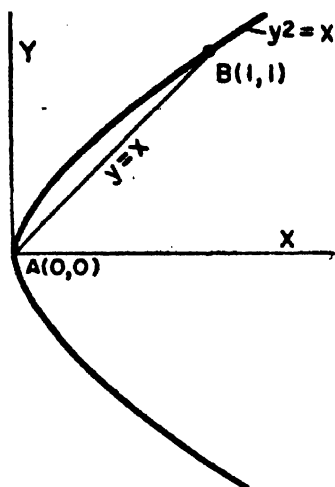
এই কারণে সূচক চিত্রে দুইটি বিন্দু A ও B-এর মধ্যে পাফিয়ান $\delta=M(x,y)dx+N(x, y)dy$-কে সমাকলিত করিবার জন্য ঐ বিন্দুদ্বয়ের মধ্যে সংযোগকারী একটি পথ পূর্ব হইতে স্থির করা প্রয়োজন। সংযোগকারী পথের সমীকরণ [$p(x, y)=c$ (ধ্রুবক)] হইতে সমাকল্য $M(x, y)$ ও $N(x, y)$-কে যথাক্রমে x ও y-এর অপেক্ষক রূপে প্রকাশ করিবার পর নিশ্চিত-সমাকলের মান নিরূপণ করা সম্ভব হইবে।

পাফিয়ানটি যথার্থ অবকল হইলে সূচক চিত্রে A ও B বিন্দুদ্বয়ের মধ্যে সংযোগকারী বিভিন্ন পথে নিশ্চিত-সমাকল $\int_A^B[M(x, y)dx+N(x, y)dy]$ একই হইবে। পক্ষান্তরে δ যথার্থ অবকল না হইলে প্রান্তবিন্দুদ্বয় A ও B-এর মধ্যে পৃথক্ পৃথক্ পথের জন্য নিশ্চিত সমাকলটি পৃথক্ হইবে।

উদাহরণ। (i) $\delta=2xy^2\,dx+2x^2y\,dy=d(x^2y^2)$

এই পাফিয়ানটি একটি যথার্থ অবকল। সূচক চিত্রে A (0, 0) ও B(1, 1) বিন্দুদ্বয়ের মধ্যে সংযোগকারী বিভিন্ন পথের মধ্যে কেবলমাত্র দুইটি দেখানো হইয়াছে (চিত্র 2·4)।

পথ দুইটির সমীকরণ,

(*a*) $y=x$ [সরলরেখা] এবং (*b*) $y^2=x$ [(parabola)]। এই দুইটি পৃথক্ পথে A ও B বিন্দুর মধ্যে δ-এর সমাকল বাহির করা যাক।

চিত্র 2·4

$$y=x \text{ এই সরলরেখা বরাবর—} \int_A^B 2xy^2\, dx = \int_0^1 2x^3\, dx = \frac{1}{2}$$

$$\text{এবং } \int_A^B 2x^2y\, dy = \int_0^1 2y^3 dy = \frac{1}{2}$$

সুতরাং ঐ পথে A ও B বিন্দুর মধ্যে δ-এর নিশ্চিত-সমাকল 1 হইবে।

$$y^2=x \text{ অধিবৃত্ত পথে—} \int_A^B 2xy^2\, dx = \int_0^1 2x^2\, dx = \frac{2}{3}$$

$$\text{এবং } \int_A^B 2x^2y\, dy = \int_0^1 2y^5\, dy = \frac{1}{3}$$

দেখা গেল যে, অধিবৃত্ত পথে A ও B বিন্দুর মধ্যে পাফিয়ানটির সমাকল সরলরেখা পথে ঐ দুইটি বিন্দুর মধ্যে উহার সমাকলের সমান। পাফিয়ানটি যথার্থ বা সম্পূর্ণ অবকল হওয়ায় ইহা সম্ভব হইতেছে।

(ii) $\delta = 2xy\,dx + 2x^2y\,dy$ একটি অসম্পূর্ণ অবকল। এক্ষেত্রে $y = x$ সরলরেখা পথে δ-এর সমাকল হইবে

$$\left[\int_0^1 2x^2\,dx + \int_0^1 2y^3 dy\right] = \frac{7}{6}$$

$y^2 = x$ অধিবৃত্ত পথে ইহা হয়

$$\left[\int_0^1 2x^{\frac{3}{2}} dx + \int_0^1 2y^5 dy\right] = \frac{17}{15}$$

এক্ষেত্রে δ একটি অসম্পূর্ণ অবকল বলিয়া দুইটি নির্দিষ্ট বিন্দুর মধ্যে বিভিন্ন পথে ইহার সমাকল পৃথক্ হইবে। A ও B বিন্দুর মধ্যে কেবলমাত্র দুইটি পথ লইয়া আলোচনা করা হইল। অন্য যে কোন পথ কল্পনা করিলে উপরোক্ত সিদ্ধান্ত-দুইটি প্রমাণিত হইবে।

2·7. সমাকল গুণিতক (Integrating factor) : অনেক ক্ষেত্রে দেখা যায় যে পাফিয়ান $M(x, y)dx + N(x, y)dy$ সম্পূর্ণ অবকল নয় কিন্তু $\mu(x, y)\,[M dx + N dy]$ সম্পূর্ণ অবকল। অর্থাৎ কোন অসম্পূর্ণ অবকলকে চল x ও y-এর উপযুক্ত কোন অপেক্ষকের সাহায্যে গুণ করিবার পর ইহা সম্পূর্ণ অবকলে রূপান্তরিত হইতে পারে। ঐ অপেক্ষক $\mu(x, y)$-কে সমাকল-গুণিতক (integrating factor) বলা হয়। উল্লেখ করা যায় যে, কোন অসম্পূর্ণ অবকলকে সম্পূর্ণ অবকলে রূপান্তরিত করিবার জন্য একাধিক সমাকল গুণিতক থাকিতে পারে।

উদাহরণ। অনুচ্ছেদ (2·6)-এর (iii) নং উদাহরণে একটি অসম্পূর্ণ অবকলের উল্লেখ করা হইয়াছে। ঐ অবকলটিকে $\frac{1}{y^2}$ অথবা $\frac{1}{x^2y + y^3}$ দ্বারা গুণ করিবার পর উহা একটি সম্পূর্ণ অবকলে পরিবর্তিত হইবে। অসম্পূর্ণ অবকলটির জন্য $\frac{1}{y^2}$ যেমন একটি সমাকল-গুণিতক সেইরূপ $\frac{1}{x^2y + y^3}$ ও একটি সমাকল-গুণিতক। ঐ একই অনুচ্ছেদে (iv) নং উদাহরণে পাফিয়ানটি একটি অসম্পূর্ণ অবকল। পাফিয়ানটিকে $\frac{1}{x^2y^2}$ দ্বারা গুণ করিবার পর উহা হইতে একটি সম্পূর্ণ অবকল পাওয়া যাইবে। এক্ষেত্রে $\frac{1}{x^2y^2}$ হইবে সমাকল গুণিতক।

2·8. δz ও dz-এর পার্থক্য (Difference between δz and dz) : পরবর্তী আলোচনায় অসম্পূর্ণ অবকল বুঝাইতে δz জাতীয় রাশি ব্যবহার করা হইবে। 'δ' দ্বারা বুঝানো যায় যে 'δz' প্রকৃত অর্থে একটি অণুরাশি (infinitesimal quantity) এবং এই ধরনের অণুরাশিকে চিহ্নিত করিবার প্রয়োজনে অর্থাৎ এই জাতীয় অণুরাশির একটি হইতে অপরটির স্বাতন্ত্র্য রক্ষা করিতে 'z' লেখা হইয়াছে। পক্ষান্তরে dz সকল সময়ে একটি সম্পূর্ণ অবকলকে বুঝাইবে। এই কারণে δz-কে চল x ও y-এর অণুপরিবর্তনে z-এর পরিবর্তন চিন্তা করা চলিবে না। প্রকৃতপক্ষে δz অসম্পূর্ণ অবকল হইলে চল x, y-এর অপেক্ষক $z(x, y)$-এর অস্তিত্ব থাকিবে না। কিন্তু dz সম্পূর্ণ অবকল বলিয়া চল x ও y-এর অণুপরিবর্তনে ইহা $z(x, y)$-এর পরিবর্তন নির্দেশ করিবে। সুতরাং সূচক চিত্রে প্রান্তবিন্দু A ও B-এর মধ্যে δz-এর সমাকল বিভিন্ন পথে বিভিন্ন হইবে কিন্তু dz-এর সমাকল হইবে পথ-নিরপেক্ষ।

তাপগতিতত্ত্বে বারবার দুইটি অসম্পূর্ণ অবকলের উল্লেখ করা হইবে। ইহারা হইতেছে তন্ত্রের সাম্যাবস্থার অণুপরিবর্তন কালে তাপ-বিনিময় δQ এবং প্রয়োজনীয় কার্য δW। পূর্বে 1·3 অনুচ্ছেদে দেখিয়াছি যে, এক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য সাম্যাবস্থায় পরিবর্তনের সময় মোট তাপ-বিনিময় ও মোট কার্য অথবা δQ ও δW-এর সমাকল, প্রান্তিক সাম্যাবস্থা স্থির থাকা সত্ত্বেও, বিভিন্ন পথে বিভিন্ন হয়। আন্তর-শক্তির পরিবর্তন dU একটি সম্পূর্ণ অবকল এবং দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে ইহার সমাকল বিভিন্ন পথে একই হইয়া থাকে। উল্লেখ করা যায় যে, আন্তর-শক্তি তাপগতীয় চলের অপেক্ষক কিন্তু Q অথবা W এইরূপ কোন তাপগতীয় অপেক্ষকের অস্তিত্ব নাই। কাজেই δQ ও δW-কে Q ও W-এর অণুপরিবর্তন বা অবকল-রূপে কল্পনা করা চলে না।

2·9. তিনটি নিরপেক্ষ চল-এর পাফিয়ান সম্পূর্ণ অবকল হওয়ার সর্ত : পাফিয়ান $\delta = M(x, y, z)dx + N(x, y, z)dy + P(x, y, z)dz$ যদি অপেক্ষক $w(x, y, z)$-এর অবকল হয় তবে পাফিয়ানটিকে যথার্থ বা সম্পূর্ণ অবকল বলা হইবে। w চল x, y, z-এর অপেক্ষক এবং সেই জন্য উহার অবকল হইবে

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

পাফিয়ানের-এর সহিত এই অবকলটির তুলনা করিলে

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z}=M(x, y, z),\ \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{x,z}=N(x, y, z)$$

এবং $$\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{x,y}=P(x, y, z)$$

এক্ষণে w চল x, y, z-এর অপেক্ষক বলিয়া

$$\frac{\partial^2 w}{\partial y \partial x}=\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \text{ অর্থাৎ } \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_{x,z}=\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_{y,z}$$

অনুরূপ কারণে, $\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_{x,y}=\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{y,z}$ এবং $\left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)_{x,y}=\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)$

পাফিয়ানে dx, dy ও dz-এর সহগ M, N ও P উপরের সর্তগুলি মানিলে উহাকে যথার্থ বা সম্পূর্ণ অবকল বলিব। তিনটি সর্তের কোন একটি যদি পূরণ না হয় তবে পাফিয়ান δ একটি অসম্পূর্ণ অবকল বিবেচিত হইবে।

উদাহরণ। (i) $\delta=3x^2y^2z\ dx+2x^3yz\ dy+x^3y^2\ dz$ $=d(x^3y^2z)$—ইহা একটি যথার্থ অবকল। এক্ষেত্রে dx, dy, dz-এর সহগকে M, N ও P লিখিলে

$$\frac{\partial M}{\partial y}=6x^2yz=\frac{\partial N}{\partial x},\ \frac{\partial M}{\partial z}=3x^2y^2=\frac{\partial P}{\partial x}$$

$$\text{এবং } \frac{\partial N}{\partial z}=2x^3y=\frac{\partial P}{\partial y}$$

(ii) $\delta=3x^2y^2z\ dx+2x^3yz\ dy+x^2y^2z\ dz$

এক্ষেত্রে $\frac{\partial M}{\partial y}=\frac{\partial N}{\partial x}$ কিন্তু $\frac{\partial M}{\partial z}\neq\frac{\partial P}{\partial x}$ এবং $\frac{\partial N}{\partial z}\neq\frac{\partial P}{\partial y}$

পাফিয়ানটি এই কারণে একটি অসম্পূর্ণ অবকল।

প্রশ্নমালা

1. $$f(P, V, T)=0$$

প্রমাণ কর যে,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v=-1$$

2. গ্যাসের জন্য ক্লসিয়াসের অবস্থার সমীকরণ,

$$P(V-b)=RT$$

এবং Dieterici-এর অবস্থার সমীকরণ,

$$P=\frac{RT}{V-b}e^{-\frac{a}{RVT}}$$

a ও b ধ্রুবক। উভয় ক্ষেত্রে উপরের অভেদটি যথার্থ প্রমাণ কর।

3. নিম্নলিখিত পাফিয়ানগুলি সম্পূর্ণ অবকল কিনা ঠিক কর—

(i) $(x^2-y^2)dx-2(x-1)y\,dy$

(ii) $2x \ln. y\,dx+\frac{x^2}{y}\,dy$

(iii) $2x \sin y\,dx-x^2 \cos y\,dy$

(iv) $(2x+yx^2)dx+5(x-3x^2y)dy$

(v) $y(1+x^2)^{-1}-\tan^{-1}x\,dy$

4. নিম্নলিখিত পথ বরাবর সমাকলগুলির মান নির্ণয় কর—

(a) $\int_{(0,0)}^{1,1}\left[x^2\,dx+y^2\,dy\right]$

(i) সরল রেখা ; $y=x$ (ii) অধিবৃত্ত ; $x=y^2$ ও

(iii) অধিবৃত্ত ; $y=x^2$,

(b) $\int_{0,0}^{1,1}\left[(x^2+y^2)dx-2xy\,dy\right]$

(i) সরলরেখা ; $y=x$ (ii) অধিবৃত্ত ; $x=y^2$ এবং

(iii) অধিবৃত্ত ; $y=x^2$

বিভিন্ন পথ বরাবর সমাকলগুলির মান বিচার করিয়া দেখাও যে (a) ও (b)-এর মধ্যে একটি ক্ষেত্রে সমাকল্য সম্পূর্ণ অবকল এবং অন্যক্ষেত্রে উহা অসম্পূর্ণ অবকল।

5. দেখাও যে,

$$\int_{0,1}^{1,2}\left[(x^2+y^2)dx+2yx\ dy\right]$$

সংযোগকারী পথের উপর নির্ভর করে না। সমাকলটির মান কি হইবে ?

6. সমাকলটি পথ-নিরপেক্ষ কিনা বিচার কর,

$$\int_{0,0}^{1,1}\left[\frac{1-y^2}{(1+x)^2}\,dx+\frac{y}{1+x^2}\,dy\right]$$

7. প্রমাণ কর যে, $M=M(x, y, z)$ এবং $f(x, y, z)=0$ হইলে

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_y=\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_y=\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y+\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_z$$

তৃতীয় পরিচ্ছেদ

রাসায়নিক তন্ত্রের বাহ্যিক ধর্ম

(Macroscopic Properties of Chemical Systems)

তাপগতীয় তন্ত্রের আলোচনায় অনেক সময় আমরা ঐ তন্ত্রের মাপন-যোগ্য বাহ্যিক ধর্মগুলির (measurable macroscopic properties) পরস্পরের মধ্যে সম্পর্ক কি তাহা জানিতে চেষ্টা করি। ইহাদের সাহায্যে পরীক্ষালব্ধ একটি বাহ্যিক বা চাক্ষুষ ধর্ম হইতে অন্য একটি চাক্ষুষ ধর্মের হিসাব করা সম্ভব হয়। রাসায়নিক তন্ত্রের মাপনযোগ্য চাক্ষুষ বা বাহ্যিক ধর্ম হইবে—

(i) **স্থিতিস্থাপকতা ধর্ম** (Elastic properties)—যেমন, ইয়ং-এর গুণাংক (Young's modulus), আয়তন-বিকৃতি গুণাংক (bulk modulus) ইত্যাদি।

(ii) **তাপ-প্রসারণ গুণাংক** (Coefficient of thermal expansion)—যেমন, দৈর্ঘ্য-প্রসারণ গুণাংক (coefficient of linear expansion), আয়তন-প্রসারণ গুণাংক (coefficient of volume expansion) ইত্যাদি।

(iii) **তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ** (Thermal capacity and specific heat)

(*a*) স্থির চাপে তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ (thermal capacity and specific heat at constant pressure)।

(*b*) স্থির আয়তনে তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ (thermal capacity and specific heat at constant volume)।

ইহাদের সম্পর্কে পৃথক্ভাবে আলোচনা করা হইল।

3·1. স্থিতিস্থাপকতা ধর্ম :

1. আয়তন-বিকৃতি গুণাংক ও সংনম্যতা (Bulk modulus of elasticity and compressibility)—

রাসায়নিক তন্ত্রের তিনটি স্থিতিমাপ—অর্থাৎ চাপ P, আয়তন V,

ও উষ্ণতা θ উহার সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে। রাসায়নিক তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ হইবে,

$$f(P, V, \theta)=0$$

অপেক্ষকের গাণিতিক প্রকৃতি (nature of the function) বিভিন্ন রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য বিভিন্ন হইবে। অবস্থার-সমীকরণের সাহায্যে তিনটি স্থিতিমাপের যে কোন একটিকে অন্য দুইটির স্থিতিমাপের অপেক্ষক হিসাবে প্রকাশ করিতে পারি।

যেমন, $V=V(P, \theta)$ ... (3·1a)

এবং $dV=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta dP+\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p d\theta$ (3·1b)

আয়তন-ততি বা volume strain $\frac{dV}{V}$ রাসায়নিক তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণের উপর নির্ভর করে। সাধারণভাবে বলা যায়,

আয়তন-বিকৃতি গুণাংক (bulk modulus) $B=\frac{\text{পীড়ন}}{\text{আয়তন-ততি}}$

অর্থাৎ $B=\lim_{dv\to 0} -\frac{dP}{\frac{dV}{V}}=-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)$

চাপ বৃদ্ধি করিলে আয়তন হ্রাস পায় ইহা বুঝাইবার জন্য ঋণাত্মক চিহ্ন ব্যবহার করা হইয়াছে। এক্ষণে বিভিন্ন অবস্থায় চাপের তারতম্য হইতে পারে, এবং সেইজন্য এই আংশিক অবকল গুণাংকটি (partial differential coefficient) কি অবস্থায় তন্ত্র পরিবর্তিত হইয়াছে, তাহার উপর নির্ভর করে।

চাপ পরিবর্তনের সময় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সহিত তাপ বিনিময়ের দরুন বস্তুর উষ্ণতা স্থির থাকিলে উহার আয়তন-বিকৃতি গুণাংককে সমোষ্ণ আয়তন-বিকৃতি গুণাংক (isothermal bulk modulus) বলা হয়।

$$B_\theta=-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta$$

তাপ-কুপরিবাহী বস্তু দ্বারা আচ্ছাদিত তন্ত্রে চাপ পরিবর্তন অতি দ্রুত সংঘটিত হইলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সহিত তাপ বিনিময়ের সুযোগ থাকে না এবং ফলে উষ্ণতার পরিবর্তন ঘটে। এই অবস্থায় তন্ত্রের আয়তন-বিকৃতি

গুণাংক-কে রুদ্ধতাপ আয়তন-বিকৃতি গুণাংক (adiabatic bulk modulus) বলা হইবে।

$$\text{রুদ্ধতাপ আয়তন-বিকৃতি গুণাংক } B_s = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_s$$

রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে (adiabatic reversible change) এনট্রপি S অপরিবর্তিত থাকে (7·3 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য) এবং সেই কারণে পাদাংকে (subscript) S লেখা হইয়াছে। আয়তন-বিকৃতি গুণাংকের ব্যতিহারকে (reciprocal) সংনম্যতা (compressibility) বলা হয়।

$$\text{সংনম্যতা } k = \frac{1}{B} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)$$

এই কারণে সমোষ্ণ সংনম্যতা (isothermal compressibility)

$$k_\theta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta$$

এবং রুদ্ধতাপ সংনম্যতা (adiabatic compressibility)

$$k_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s$$

তাত্ত্বিক বিবেচনায় B এবং k উভয়েই θ ও P-এর অপেক্ষক ; কিন্তু পরীক্ষা হইতে দেখা যায় যে, চাপ ও উষ্ণতা পরিবর্তনে আয়তন-বিকৃতি গুণাংক ও সংনম্যতার নামমাত্র পরিবর্তন হয়। এই কারণে ইহাদের মোটামুটিভাবে ধ্রুবক বলিয়া চিন্তা করিতে পারি।

2. **ইয়ং-এর গুণাংক ও দৈর্ঘ্য-প্রসারণ গুণাংক** (Young's modulus and coefficient of linear expansion)—কোন তত-তারের দৈর্ঘ্য L উহার উপর টান τ এবং উষ্ণতা θ-র উপর নির্ভর করে। এই তন্ত্রের তিনটি স্থিতিমাপ বা তাপগতীয় চল হইতেছে L, τ ও θ। ইহার অবস্থার সমীকরণ হইবে $\phi(L, \tau, \theta) = 0$।

তারটি এক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য একটি সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইলে উহার দৈর্ঘ্যের পরিবর্তন লিখিতে পারি,

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial \tau}\right)_\theta d\tau + \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau d\theta \qquad \cdots \quad (3\cdot2)$$

স্থির উষ্ণতায় তারের দৈর্ঘ্য-তাঁত (longitudinal strain) $\frac{dL}{L}$ অবস্থার সমীকরণ দ্বারা নির্দিষ্ট হইবে।

$$\text{ইয়ং-এর গুণাংক } Y = -\frac{dP}{dL/L} = -L\left(\frac{\partial P}{\partial L}\right)$$

$$= -\frac{L}{A}\left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right) \quad \left[\because P = \tau/N\right]$$

A হয় তারের প্রস্থচ্ছেদ। সাধারণতঃ স্থির উষ্ণতায় এই ভৌত রাশিটিকে মাপা হয়।

$$Y_\theta \text{ (isothermal Young's modulus)} = -\frac{L}{A}\left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_\theta$$

পক্ষান্তরে তারের উপর টান স্থির রাখিয়া উষ্ণতা পরিবর্তন করিলে উহার দৈর্ঘ্যের পরিবর্তন হয়। তারের দৈর্ঘ্য-প্রসারণ গুণাংক (coefficient of linear expansion) হইবে

$$\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau$$

$$\text{সমীকরণ } (2\cdot7a) \text{ অনুসারে } \left(\frac{\partial \tau}{\partial \theta}\right)_L = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_\theta \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau$$

$$= -\frac{L}{A}\left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_\theta \frac{A}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_\tau$$

$$= Y_\theta A\alpha$$

অবস্থার সমীকরণ হইতে τ-কে L ও θ-এর অপেক্ষক মনে করিতে পারি।

$$\therefore \quad d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_\theta dL + \left(\frac{\partial \tau}{\partial \theta}\right)_L d\theta$$

দৈর্ঘ্যের কোন পরিবর্তন হইতে না পারিলে তারের উপর টান বৃদ্ধিতে কেবলমাত্র উষ্ণতার পরিবর্তন হয় এবং এ অবস্থায় টান পরিবর্তন ও উষ্ণতা বৃদ্ধির মধ্যে সম্পর্ক হইবে,

$$\delta\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial \theta}\right)_L d\theta = Y_\theta A\alpha \, d\theta$$

দৈর্ঘ্য স্থির রাখিয়া তারের উপর টান τ_i-এর পরিবর্তে τ_f করিলে উষ্ণতার পরিবর্তন হয়,

$$\theta_f - \theta_i = \frac{(\tau_f - \tau_i)}{YA\alpha}$$

এক্ষেত্রে Y এই উষ্ণতা সীমার মধ্যে ইয়ং গুণাংকের গড় হইবে।

4·2. তাপীয় ধর্ম :

1. **আয়তন-প্রসারণ গুণাংক** (Coefficient of volume expansion)—তাপের প্রভাবে কঠিন পদার্থের আয়তন-বৃদ্ধি সাধারণতঃ স্থির চাপে মাপা হইয়া থাকে। বস্তুর আয়তন-প্রসারণ গুণাংক হইবে,

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p$$

আয়তন স্থির রাখিয়া উষ্ণতা বৃদ্ধি করিলে রাসায়নিক তন্ত্রের চাপ বৃদ্ধি পায়। এই অবস্থায় চাপ পরিবর্তনের হার তন্ত্রের পক্ষে মাপনযোগ্য একটি বাহ্যিক ধর্ম। কেবলমাত্র গ্যাসের ক্ষেত্রে ইহা সহজে মাপা যায়। কঠিন ও তরল-পদার্থে এই সময়ে চাপ অতিরিক্ত পরিমাণে বৃদ্ধি পায় বলিয়া ইহা মাপা সম্ভব নয়। এই অতিরিক্ত চাপে তরল পদার্থ যে পাত্রে রাখা হইয়াছে সেই পাত্র অথবা কঠিন পদার্থ ভাঙিয়া যাইতে পারে। তৎসত্ত্বেও $\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v$ এই মাপনযোগ্য রাশির মান অন্য উপায়ে স্থির করা যাইতে পারে।

রাসায়নিক তন্ত্রের সমীকরণ $f(P, V, \theta) = 0$ এবং সেই কারণে সমীকরণ (2·7a) অনুসারে,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p$$

$$= -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p = B_\theta \beta$$

অবস্থার সমীকরণ হইতে চাপ P-কে আয়তন V ও উষ্ণতা θ-র অপেক্ষক হিসাবে চিন্তা করিলে

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_v d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta dV$$

$$= B_\theta \beta \, d\theta - \frac{B_\theta}{V} dV$$

চাপ পরিবর্তনের সময় আয়তন স্থির রাখিলে উষ্ণতার তারতম্য হয় এবং উভয়ের মধ্যে সম্পর্ক হইতেছে

$$dP = B_\theta \beta \, d\theta$$

সমাকলের পরে $\quad P_f - P_i = \int_{P_i}^{P_f} dP = \int_{\theta_i}^{\theta_f} B_\theta \beta d\theta$

β ও B_θ উভয়েই উষ্ণতা-নির্ভর বলিয়া সহজেই সমাকলটি কষা সম্ভব হইবে না। $(\theta_f - \theta_i)$ অন্তরটি সামান্য হইলে β ও B_θ উভয়কেই ধ্রুবক রাশি বলিয়া কল্পনা করা যাইতে পারে, এবং সেক্ষেত্রে

$$P_f - P_i = B\beta(\theta_f - \theta_i)$$

উল্লেখ করা যায় যে, সমীকরণটি কেবলমাত্র বস্তুর আয়তন স্থির থাকিলেই প্রযোজ্য হইবে। উপরের সমীকরণে B নির্দিষ্ট উষ্ণতা-সীমার মধ্যে আয়তন-বিকৃতি গুণাংকের গড় নির্দেশ করে।

2. **তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ** (Thermal capacity and specific heat)—কোন বস্তু বা তন্ত্র তাপ গ্রহণ অথবা বর্জন করিলে যদি উহার উষ্ণতার পরিবর্তন হয় (কেবলমাত্র অবস্থার রূপান্তরের সময় উষ্ণতা স্থির থাকে—এই সময় তন্ত্র যে পরিমাণ তাপ গ্রহণ অথবা বর্জন করে তাহাকে লীনতাপ বা latent heat বলা হয়) তাহা হইলে তাপ-বিনিময় ও উষ্ণতা-পরিবর্তনের অনুপাতকে বস্তুর তাপগ্রাহিতা বলা হয়।

$$\text{তাপগ্রাহিতা} \quad C = \lim_{d\theta \to 0} \frac{\delta Q}{d\theta} = \frac{\delta Q}{d\theta}$$

বস্তুর একক ভরের তাপগ্রাহিতাকে ঐ পদার্থের আপেক্ষিক তাপ বলা হইবে।

$$\text{আপেক্ষিক তাপ} \quad c = \lim_{d\theta \to 0} \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{d\theta} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{d\theta}$$

m এখানে বস্তুর ভর নির্দেশ করে। এক্ষেত্রে বিশেষ ভাবে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, $\left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)$ কোনক্রমেই অবকল গুণাংক নয় (is not a differential coefficient)। Q কোন কারণেই তাপগতীয় চলের অপেক্ষক নয় এবং সেই কারণে $\left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)$-কে অবকল গুণাংক বলিতে পারি না। তাপগ্রাহিতা অথবা আপেক্ষিক তাপ দুইটি অণুরাশির অনুপাতের প্রান্তিক মান মাত্র (limiting

value of the ratio of two infinitesimal quantities)। কিভাবে তন্ত্র তাপ গ্রহণ করিয়াছে অথবা তাপ বর্জন করিয়াছে তাহার উপর এই অনুপাতটি নির্ভর করিবে। কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে সাধারণতঃ স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ মাপা হইয়া থাকে। গ্যাসের ক্ষেত্রে স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ মাপা যাইতে পারে।

স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ $c_p = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_p$, এবং স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ $c_v = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_v$। পদার্থের আণব ভর (molecular weight) M হইলে $Mc_p = C_p$ এবং $Mc_v = C_v$। C_p ও C_v-কে যথাক্রমে স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে আণব আপেক্ষিক তাপ (molar specific heat) বলা হইবে।

প্রশ্নমালা

1. রাসায়নিক তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ ;

$$P(v-b) = RT$$

দেখাও যে, উহার আয়তন-প্রসারণ গুণাংক ও সংনম্যতা যথাক্রমে,

$$\beta = \frac{1}{T}\left[1-\left(\frac{b}{V}\right)\right] \text{ ও } k = \frac{1}{P}\left[1-\left(\frac{b}{V}\right)\right]$$

2. ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য আয়তন-প্রসারণ গুণাংক ও সংনম্যতাকে উহার স্থিতিমাপের হিসাবে প্রকাশ কর।

3. গ্যাসের জন্য Dieterici-এর অবস্থার সমীকরণ

$$P(V-b) = RT\, e^{-a/RVT}$$

a ও b দুইটি ধ্রুবক। স্থিতিমাপের সাহায্যে উহার আয়তন-প্রসারণ গুণাংক-কে প্রকাশ কর। দেখাও যে, T ও V খুব বেশী হইলে আদর্শ গ্যাসের আয়তন-প্রসারণ গুণাংকের সহিত উহার কোন পার্থক্য থাকিবে না।

4. আয়তন-প্রসারণ গুণাংক ও সংনম্যতাকে ঘনত্ব ρ ও উহার আংশিক অবকল গুণাংকের হিসাবে প্রকাশ কর।

5. প্রমাণ কর যে,

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = \quad \frac{\partial k}{\partial T}\Bigg)_p$$

6. কোন গ্যাসের আয়তন-প্রসারণ গুণাংক ও সমোষ্ণ সংনম্যতা যথাক্রমে,

$$\beta = \frac{nR}{PV} \quad ও \quad k_T = \frac{1}{P} + \frac{a}{V}$$

n, R ও a প্রত্যেকেই ধ্রুবক ; ঐ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ স্থির কর ।

7. প্রমাণ কর যে,

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - k dP$$

8. দেখাও যে, একটি তত-তারের সাম্যাবস্থার অণু-পরিবর্তনে টান ও অন্যান্য স্থিতিমাপের পরিবর্তনের সম্পর্ক হইবে,

$$d\tau = AY\frac{dL}{L} - \alpha AY\, dT$$

A তারটির প্রস্থচ্ছেদ, Y উহার ইয়ং-এর গুণাংক এবং α দৈর্ঘ্য-প্রসারণ গুণাংক ।

9. একটি তারের দৈর্ঘ্য 80 cm এবং উহার প্রস্থচ্ছেদ $\cdot 001\ cm^2$, স্থির উষ্ণতায় আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে ইহার উপর টান বৃদ্ধি করিয়া 10^6 dynes-এর পরিবর্তে 10^7 dynes করা হইল ; কার্যের হিসাব দাও ।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ইয়ং-এর গুণাংক $= 2{\cdot}5 \times 10^{12}$ dynes/cm^2

10. 500 gm ভর সম্পন্ন একটি ধাতবখণ্ডের উপর স্থির উষ্ণতায় আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে চাপ 1 অ্যাটমস্‌ফিয়ারের পরিবর্তে 100 অ্যাটমস্‌ফিয়ার করা হইল । কার্যের হিসাব দাও ।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ধাতুটির ঘনত্ব $= 10$ gm/cc

এবং উহার আয়তন-বিকৃতি গুণাংক $= 1{\cdot}5 \times 10^{12}$ dynes/cm^2

11. পারদের উপর চাপ 1 অ্যাটমস্‌ফিয়ার এবং উহার উষ্ণতা $0^\circ C$; চাপ কি পরিমাণে বৃদ্ধি করিলে স্থির আয়তনে উহার উষ্ণতা $10^\circ C$ হইবে ?

$\beta = 18{\cdot}1 \times 10^{-5}/^\circ C$ এবং $B = 2{\cdot}5 \times 10^{11}$ dynes/cm^2

12. একটি ধাতবখণ্ডের উপর চাপ 1 অ্যাটমস্ফিয়ার এবং ঐ সময়ে উহার উষ্ণতা $20°C$। চাপ বৃদ্ধির ফলে উষ্ণতা $12°C$ এবং আয়তন ·05 cc. বৃদ্ধি পাইল। অন্তিম চাপ কত?

13. একটি তারের প্রস্থচ্ছেদ ·009 cm², উহাকে 100 cm দূরবর্তী দুইটি দৃঢ় ধারকের উপর (rigid support) রাখিয়া 2×10^6 dynes টান প্রয়োগ করা হইল। ঐ সময়ে উহার উষ্ণতা ছিল $20°C$। টান হ্রাস করিবার ফলে উহার উষ্ণতা $12°C$ হইল, অন্তিম টান কত? যদি ঐ সঙ্গে ধারক-দুইটির দূরত্ব ·1 cm হ্রাস পায় তবে সেই সময়ের অন্তিম টান হিসাব কর।

চতুর্থ পরিচ্ছেদ

তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র

(First Law of Thermodynmics)

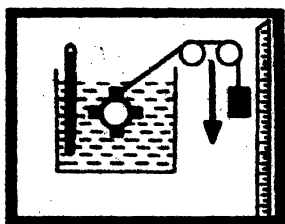
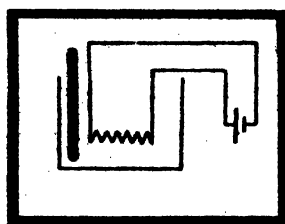
4·1. তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তন করিতে কার্য ও তাপ (Work and heat to change the state of a system) :

ঊনবিংশ শতাব্দীর প্রথম দশক পর্যন্ত প্রচলিত ধারণা ছিল যে, তাপ ভরশূন্য একপ্রকার fluid বা তরল জাতীয় পদার্থ। ইহাকে ক্যালরিক বলা হইত। ক্যালরিক মতবাদ অনুসারে কোন বস্তুতে এই fluid প্রবেশ করিলে উহার উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। পক্ষান্তরে যে বস্তু হইতে এই fluid বাহির হইয়া আসিবে তাহার উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। সকল ক্ষেত্রেই উষ্ণতর বস্তু হইতে শীতলতর বস্তুতে এই fluid প্রবেশ করিবে।

এই সময়ে কাউণ্ট রামফোর্ড (Count Rumford), ডেভি (Davy), মেয়ার (Mayer) ও জুল (Joule) প্রমুখ বৈজ্ঞানিকদের দৃষ্টিতে তাপ ও কার্যের অভিন্নতা সর্বপ্রথম পরিলক্ষিত হয়। ইহার ফলে ক্যালরিক মতবাদের অবসান হয় এবং তাপ শক্তি হিসাবে বিবেচিত হইতে থাকে। এক টুকরা লোহার পাতকে তুরপুনের সাহায্যে গর্ত করিবার সময় পাতটি উত্তপ্ত হইয়া ওঠে। দুইটি বরফের টুকরা পরস্পরের সহিত ঘর্ষণে গলিতে শুরু করে। উভয় ক্ষেত্রে তন্ত্রের উপর কেবলমাত্র কার্য করা হইয়াছে। এই পরিবর্তন কার্য-ব্যতীত কেবলমাত্র তাপ গ্রহণের ফলেও সম্ভব হইতে পারে।

তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তনের কয়েকটি উদাহরণ বিশেষভাবে আলোচনা করা হইল।

(i) মনে করি, তাপ-অন্তরক দেওয়াল বিশিষ্ট কোন ক্যালরিমিটারের অভ্যন্তরে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বায়ুমণ্ডলের চাপে কিছু পরিমাণ তরল আছে। তাপগতীয় চল (P_1, V_1, θ_1) ঐ তন্ত্রের প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে। তরলের মধ্যে সম্পূর্ণরূপে নিমজ্জিত অবস্থায় একটি ঘূর্ণন-চক্রকে (paddle wheel) রাখা হইয়াছে। ঘূর্ণন-চক্রটি দড়ির সাহায্যে কপিকলের (pulley) অপর প্রান্তে ঝুলন্ত ভরের সহিত যুক্ত (চিত্র 4·1)। ঝুলন্ত ভরটি ছাড়িয়া দিলে চক্রটি ঘুরিতে থাকে এবং ইহার ফলে তরলের উষ্ণতা ও আয়তন বৃদ্ধি

পায়। ভরটি নামিয়া আসার ফলে উহার স্থিতিশক্তি হ্রাস পায় এবং ঐ শক্তির বিনিময়ে চক্রটির ঘূর্ণন সম্ভব হয়। ঝুলন্ত ভরটি কতদূর নামিয়া আসিয়াছে তাহা জানিতে পারিলে চক্রটি যে পরিমাণ কার্য করিয়াছে তাহা জানিতে পারা যায়। মনে করি, এইভাবে তরলের উপর ΔW পরিমাণ কার্য করিবার ফলে উহার অবস্থা পরিবর্তিত হইয়াছে এবং পরিবর্তিত অবস্থায় তন্ত্রের তাপগতীয় চল (P_2, V_2, θ_2)।

চিত্র 4·1

চিত্র 4·2

(ii) দ্বিতীয় ব্যবস্থায় ঘূর্ণন-চক্রের পরিবর্তে একটি পরিবাহী তারকে তরলের অভ্যন্তরে নিমজ্জিত অবস্থায় রাখা হইয়াছে (চিত্র 4·2)। মনে করি, প্রারম্ভিক অবস্থায় তন্ত্রের তাপগতীয় চল (P_1', V_1', θ_1')। তারটির দুইপ্রান্ত তড়িৎ-কোষের সহিত যুক্ত হইলে উহাতে বিদ্যুৎ-প্রবাহের সৃষ্টি হয় এবং তরলের উষ্ণতা ও আয়তন বৃদ্ধি পায়। ধরা যাক, t সেকেণ্ড ধরিয়া বিদ্যুৎ-প্রবাহ চালিবার পর তন্ত্রের তাপগতীয় চল হইয়াছে (P_2', V_2', θ_2')।

তারটির দুইপ্রান্তে বিভব-প্রভেদ E ভোল্ট এবং প্রবাহমাত্রা I অ্যাম্পিয়ার হইলে t সেকেণ্ডে তরলের উপর $\Delta W' = EIt$ জুল কার্য করা হইবে। উভয় ক্ষেত্রে বাহির হইতে কার্য করিবার ফলে তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তিত হইয়াছে। উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, উপরোক্ত পরীক্ষা-দুইটিতে তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে কোন প্রকার তাপ বিনিময় হয় নাই। প্রথম ক্ষেত্রে তন্ত্রের উপর যান্ত্রিক কার্য করা হইয়াছে এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে বিদ্যুৎ-প্রবাহের দরুন কার্য (electrical work) সম্পন্ন হইতেছে। এই রুদ্ধতাপ পরীক্ষা-ব্যবস্থাতে দুইটি ক্ষেত্রে তরলের প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থা অভিন্ন হইলে এবং ঐ সঙ্গে ক্যালরিমিটার-দুইটির জলসম (water equivalent) একই হইলে প্রয়োজনীয় কার্য উভয়ক্ষেত্রে সমান হইবে (1·4 (i) দ্রষ্টব্য)।

(iii) কোন কার্য ব্যতীত কেবলমাত্র তাপ-গ্রহণে তন্ত্রের ঐ একই পরিবর্তন সম্ভব হইতে পারে। ক্যালরিমিটারটিকে একটি বুনসেন বার্নারের উপর

স্থাপন করিলে তরলের অবস্থা পরিবর্তিত হইবে। এইভাবে তরলের সাম্যাবস্থা (P_1, V_1, θ_1) হইতে (P_2, V_2, θ_2)-তে পরিবর্তন করিতে ΔQ পরিমাণ তাপ প্রয়োজন হইবে, এবং,

$$\Delta Q = mc(\theta_2 - \theta_1)$$

m হয় তরলের ভর এবং c উহার আপেক্ষিক তাপ। এক্ষেত্রে তন্ত্রের উপর কোন কার্য করা হয় নাই এবং তন্ত্র নিজেও কোন কার্য করে নাই। পরীক্ষাগুলিতে বায়ুমণ্ডলের চাপে আয়তন বৃদ্ধির জন্য তন্ত্রকে যে পরিমাণ কার্য করিতে হয় তাহা খুবই সামান্য। সেই কারণে উহা হিসাবে ধরা হইতেছে না।

উল্লিখিত পরীক্ষাগুলি হইতে আমরা একটি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্ত গ্রহণ করিতে পারি। কোন তন্ত্রের উপর কেবলমাত্র ΔW পরিমাণ কার্য করিবার ফলে যে পরিবর্তন সম্ভব, তন্ত্র কেবলমাত্র ΔQ পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিলে ঐ একই পরিবর্তন সম্ভব হইতে পারে এবং সেই কারণে ΔW পরিমাণ কার্য ΔQ পরিমাণ তাপের তুল্যমূল্য (equivalent), অর্থাৎ

$$\Delta Q \equiv \Delta W \qquad \cdots \quad (4{\cdot}1)$$

4·2. δW ও δQ অসম্পূর্ণ অবকল (δW and δQ are not perfect differentials) :

প্রথম ও দ্বিতীয় পরীক্ষায় ΔW কার্যের বিনিময়ে তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তন করা হইয়াছে। তৃতীয় পরীক্ষায় ঐ একই পরিবর্তনের জন্য কোন কার্যের প্রয়োজন হয় না $(\Delta W = 0)$। এইরূপ বিভিন্ন পদ্ধতিতে অথবা বিভিন্ন পরিক্রমায় তন্ত্র এক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইতে পারে এবং এই সকল বিভিন্ন পরিক্রমায় কার্যের পরিমাণ ভিন্ন হইবে।

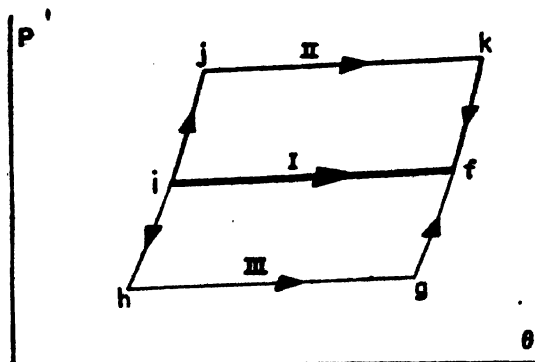
অর্থাৎ কোন পরিবর্তনে তন্ত্র মোট যে কার্য করে অথবা তন্ত্রের উপর মোট যে কার্য করা হয় উহার পরিমাণ $\Delta W = \int_1^2 \delta W$ কেবলমাত্র তন্ত্রের প্রান্তিক সাম্যাবস্থার উপর নির্ভর করে না। দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে তন্ত্র কিভাবে পরিবর্তিত হইয়াছে তাহারই উপর ΔW নির্ভর করে। অন্যভাবে বলা যায়, সূচক চিত্রে প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থা-সংযোগকারী বিভিন্ন পথের জন্য ΔW বিভিন্ন হইবে। এই কারণে δW অসম্পূর্ণ অবকল (imperfect differential)। একই যুক্তিতে দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে বিভিন্ন

পথে গৃহীত অথবা বর্জিত তাপ $\Delta Q = \int_1^2 \delta Q$ বিভিন্ন হইবে। অর্থাৎ δW ও δQ উভয়েই একটি করিয়া অসম্পূর্ণ অবকল।

অনুসিদ্ধান্ত : দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে পরিবর্তনের বিভিন্ন পথে প্রয়োজনীয় তাপ ও কার্য পৃথক্ হইবে।

4·3. রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে কার্য ও আন্তর-শক্তি (Adiabatic work and Internal-energy) :

কোন তন্ত্র সম্পূর্ণ রূপে তাপ-অন্তরিত অবস্থায় থাকিয়া কার্য করিতে পারে অথবা ঐ অবস্থায় উহার উপর কার্য করা যাইতে পারে। রুদ্ধতাপ ব্যবস্থাতেও দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে পরিবর্তনের জন্য বিভিন্ন উপায় উদ্ভাবন করা যায়। একটি পরীক্ষার সাহায্যে এ সম্পর্কে বিশদভাবে আলোচনা করা গেল।

তাপ-অন্তরিত একটি ক্যালরিমিটারে কিছু পরিমাণ জল লইয়া তাপ-অন্তরক একটি পিস্টনকে ঐ জলের উপর বসানো হইল। পিস্টনের ভিতর দিয়া প্রবেশ করানো একটি পরিবাহী তারকে জলের মধ্যে সম্পূর্ণরূপে নিমজ্জিত অবস্থায় রাখিয়া তারের দুইপ্রান্ত বাহিরে একটি তড়িৎ-কোষের সহিত যুক্ত করা

চিত্র 4·3

হইল। মনে করি, প্রারম্ভিক অবস্থাতে পিস্টনের উপর চাপ P_i এবং জলের উষ্ণতা θ_i এবং অন্তিম অবস্থায় চাপ $P_f = P_i$ এবং উষ্ণতা θ_f। তন্ত্রের এই দুইটি অবস্থা চিত্র (4·3)-এ i-বিন্দু ও f-বিন্দু দ্বারা সূচিত হইয়াছে। এই দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে তন্ত্রের সম্ভাব্য পরিবর্তনের অসংখ্য পদ্ধতির মধ্যে কেবলমাত্র তিনটি আলোচনা করা হইবে।

(i) পিস্টনের উপর চাপ স্থির রাখিয়া কেবলমাত্র তারে বিদ্যুৎ-প্রবাহ পাঠাইলে তন্ত্রের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। এই পরিবর্তন চিত্র (4·3)-এ I-চিহ্নিত রেখার দ্বারা বুঝানো যাইতেছে।

(ii) দ্বিতীয় পদ্ধতিতে প্রথমে পিস্টনের উপর চাপ বৃদ্ধি করিয়া জলকে সংনমিত (compressed) করা হইল। ইহার ফলে জলের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। মনে করি, পরিবর্তিত অবস্থায় চাপ ও উষ্ণতা যথাক্রমে P_j, θ_j (চিত্রে j-বিন্দু)। এইবার চাপ পরিবর্তন না করিয়া তারে বিদ্যুৎ-প্রবাহ পাঠাইলে জলের উষ্ণতা আরো বৃদ্ধি পাইবে। কিছুক্ষণ এইভাবে বিদ্যুৎ-প্রবাহ চলার পর উষ্ণতা হইবে θ_k এবং চাপ $P_k = P_j$ (চিত্রে k-বিন্দু)। পিস্টনের উপর চাপ হ্রাস করিয়া $P_f = P_i$ করা হইলে প্রসারণের পর তন্ত্র অন্তিম সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইবে। চিত্রে II-চিহ্নিত পরিক্রমায় তন্ত্রের এই পরিবর্তন সম্ভব হইয়াছে।

(iii) তৃতীয় পদ্ধতিটি দ্বিতীয় পদ্ধতির বিপরীত। প্রথমে পিস্টনের উপর চাপ হ্রাস করিবার ফলে আয়তন প্রসারনের দরুন জলের উষ্ণতা হ্রাস পায় ($i \rightarrow h$), পরে স্থির চাপে পরিবাহী তারে বিদ্যুৎপ্রবাহের ফলে উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় ($h \rightarrow g$), এবং শেষ পর্যায়ে জলের উপর চাপ বৃদ্ধি করিয়া অন্তিম সাম্যাবস্থায় পৌঁছানো সম্ভব হয় ($g \rightarrow f$)। এই পরিবর্তন III-চিহ্নিত পথে দেখানো হইল।

কোন ক্ষেত্রেই তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে তাপ বিনিময় হয় নাই। হিসাব করিলে দেখা যাইবে যে, রুদ্ধতাপ ব্যবস্থায় দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে এই তিনটি সম্ভাব্য পরিবর্তনের প্রত্যেকটিতে মোট একই পরিমাণ কার্য করিতে হইবে। ঐ দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে তন্ত্রের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের অন্য যে কোন পরিকল্পনা করা যাক না কেন মোট কার্যের কোন তারতম্য হইবে না। উপরোক্ত সিদ্ধান্তটি অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ, প্রকৃত অর্থে এই সিদ্ধান্তটি তাপগতিতত্ত্বে প্রথম সূত্রের ভিত্তি প্রস্তুত করিয়াছে।

বলবিদ্যা হইতে জানি যে, সংরক্ষী বলক্ষেত্রে (conservative field of force) কোন বস্তুকে একস্থান হইতে অন্যস্থানে সরাইতে যে কার্যের প্রয়োজন হয় তাহা কেবলমাত্র ঐ বিন্দুদ্বয়ের অবস্থানের উপর নির্ভর করে। কোন্ পথে ঐ বস্তুকে প্রথম বিন্দু হইতে দ্বিতীয় বিন্দুতে লওয়া হইয়াছে তাহার উপর মোট কার্যের কোন তারতম্য হয় না। ইহা হইতে আমরা বলক্ষেত্রে স্থানাঙ্কের অপেক্ষক 'স্থিতিশক্তি'র অস্তিত্ব সম্পর্কে অবহিত হই। সংরক্ষী

বলক্ষেত্রে এক বিন্দু হইতে অন্য বিন্দুতে বস্তুকে স্থানচ্যুত করিতে যে কার্যের প্রয়োজন হয় তাহা ঐ দুইটি বিন্দুতে বস্তুর স্থিতিশক্তির অন্তরফলের সমান। একই ভাবে তাপগতিতত্ত্বে তন্ত্রের তাপগতীয় চলের অপেক্ষক (function of the thermodynamic co-ordinates) আন্তর-শক্তির সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে। রুদ্ধতাপ ব্যবস্থায় কোন তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পরিবর্তন করিতে প্রয়োজনীয় কার্য ঐ দুইটি অবস্থায় তন্ত্রের আন্তর-শক্তির পরিবর্তন নির্দেশ করে। দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার জন্য সম্ভাব্য সকল পথে আন্তর-শক্তির পরিবর্তন সমান।

প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থায় তন্ত্রের আন্তর-শক্তি যথাক্রমে U_i ও U_f হইলে,

$$-W(\text{adiabatic}) = U_f - U_i \quad \cdots \quad (4.2)$$

রুদ্ধতাপ ব্যবস্থায় তন্ত্রের উপর কার্য করা হইলে উহার আন্তর-শক্তি বৃদ্ধি পায় ইহা বুঝাইবার জন্য ঋণাত্মক চিহ্নটি ব্যবহার করা হইয়াছে। বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে, আন্তর-শক্তি তন্ত্রের তাপগতীয় চলের একটি অপেক্ষক। এই অপেক্ষকের প্রকৃতি (nature of the function) সম্পর্কে কোন ধারণা করা অনেকক্ষেত্রেই সম্ভব হয় না, কিন্তু তৎসত্ত্বেও তাপগতীয় তন্ত্রের আন্তর-শক্তি সম্পর্কে কোন সন্দেহ থাকিতে পারে না। আন্তর-শক্তিকে তন্ত্রের গতিশক্তি ও স্থিতিশক্তি হইতে সম্পূর্ণ পৃথক্‌ভাবে চিন্তা করিতে হইবে।

4·4. প্রথম সূত্র (First law): মনে করি, রুদ্ধতাপ ব্যবস্থায় কোন তন্ত্রকে A সাম্যাবস্থা হইতে B সাম্যাবস্থায় পরিবর্তন করিতে ΔW_1 কার্যের প্রয়োজন এবং কোন কার্য ব্যতীত ঐ পরিবর্তনের জন্য তন্ত্রকে ΔQ_1 গ্রহণ করিতে হয়। আবার A সাম্যাবস্থা হইতে C সাম্যাবস্থায় রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে প্রয়োজনীয় কার্য ΔW_2 এবং কোন কার্য ব্যতীত ঐ অবস্থা পরিবর্তনে গৃহীত তাপ ΔQ_2। এই কারণে,

$$\Delta W_1 \equiv \Delta Q_1 \quad \text{এবং} \quad \Delta W_2 \equiv \Delta Q_2$$

এক্ষেত্রে দেখা যাইবে যে, $\dfrac{\Delta W_1}{\Delta Q_1} = \dfrac{\Delta W_2}{\Delta Q_2} = J$ (ধ্রুবক)

$$\text{অর্থাৎ} \qquad \frac{\Delta W}{\Delta Q} = J \quad \cdots \quad (4.3)$$

J একটি ধ্রুবক এবং ইহাকে তাপের যান্ত্রিক তুল্যাঙ্ক (mechanical

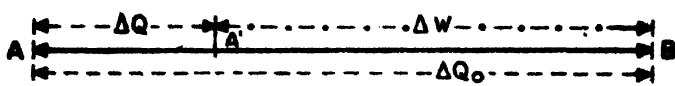
equivalent of heat) বলা হয়। জুল প্রথমে লক্ষ্য করেন যে, $\Delta W/\Delta Q$ অনুপাত একটি ধ্রুবক রাশি এবং এই কারণে J-কে জুলের ধ্রুবক বা জুলের তুল্যাঙ্ক (Joule's constant or Joule's equivalent) বলা হয়। সমীকরণ (4·3) তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র। সমীকরণটির বিশদ ব্যাখ্যা প্রয়োজন।

কেবলমাত্র তাপ-বিনিময়ে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পরিবর্তন করা যায় আবার কেবলমাত্র কার্যের বিনিময়ে তন্ত্রে ঐ একই পরিবর্তন সম্ভব হইতে পারে। এই অর্থে কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ ΔQ নির্দিষ্ট পরিমাণ কার্য ΔW-র সমতুল্য (equivalent)। $\Delta W/\Delta Q = J$ (ধ্রুবক) এই অনুপাতটির সাহায্যে তাপকে কার্যের হিসাবে এবং কার্যকে তাপের হিসাবে প্রকাশ করা সম্ভব হয়। প্রথমসূত্রের তাৎপর্য এই যে উহা তাপ ও কার্যের মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন করে। তাপশক্তি হইতে কার্য এবং কার্যের বিনিময়ে তাপ উৎপন্ন হইতে পারে। ব্যাপকতর অর্থে প্রথমসূত্রকে শক্তির নিত্যতা সূত্র (principle of conservation of energy) বলা যায়। কেবলমাত্র যান্ত্রিক শক্তি তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হইবার সময় অথবা বিপরীতক্রমে তাপশক্তি যান্ত্রিক শক্তিতে রূপান্তরিত হইবার সময় এই সূত্রটি প্রযোজ্য এরূপ চিন্তা করিলে ভুল হইবে। শক্তি এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থায় রূপান্তরিত হইতে পারে এবং সকল সময়ে দুই অবস্থায় শক্তির অনুপাত হইবে একটি ধ্রুবক রাশি। রূপান্তরের দরুন মোটশক্তির কোন তারতম্য হয় না। শক্তি কেবলমাত্র রূপ পরিবর্তন করে—ইহার বৃদ্ধি নাই, বিনাশও নাই। ক্লসিয়াসকে (Claussius) অনুসরণ করিলে তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র হইবে—"বিশ্বের মোট শক্তি অপরিবর্তনীয়" ("total energy of the universe must remain constant")।

4·5. প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ (Mathematical Formulation of the First law) :

প্রথম সূত্রকে ব্যবহারিক প্রয়োজনে গাণিতিক ভিত্তিতে অন্যভাবে প্রকাশ করা হইয়া থাকে। এই উদ্দেশ্যে মনে করা যাক, কেবলমাত্র ΔQ_0 তাপ গ্রহণ করিয়া তন্ত্র A সাম্যাবস্থা হইতে B সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইয়াছে। অন্য একটি পদ্ধতিতে তন্ত্র প্রথমে ΔQ পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিয়া ($\Delta Q < \Delta Q_0$) A সাম্যাবস্থা হইতে A′ সাম্যাবস্থায় পৌঁছিয়াছে এবং পরে তন্ত্রের উপর ΔW কার্য করার ফলে উহা B সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইল।

ΔW কার্যের পরিবর্তে কেবলমাত্র $(\Delta Q_0 - \Delta Q)$ পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিয়া তন্ত্র A' সাম্যাবস্থা হইতে B সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইতে পারে। এই দুই উপায়ে A সাম্যাবস্থা হইতে B সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের পরিবর্তন চিত্র (4·4)-এ দেখানো হইয়াছে।

A |←- - ΔQ - - →|A' ←- - - - - ΔW - - - - - →| B
|←- - - - - - - - - - - ΔQ₀ - - - - - - - - →|

চিত্র 4·4

এক্ষেত্রে সমীকরণ (4·3) প্রয়োগ করিয়া লেখা যায়,

$$\frac{\Delta W}{\Delta Q_0 - \Delta Q} = J$$

অথবা $$\Delta Q + \frac{\Delta W}{J} = \Delta Q_0 \quad \cdots \quad (4·4)$$

মনে করা যাক যে, A' অবস্থাটি নির্দিষ্ট নয়। তাহা হইলে A সাম্যাবস্থা হইতে B সাম্যাবস্থায় পরিবর্তনের বিভিন্ন পথে বিভিন্ন পরিমাণ তাপ ও কার্যের প্রয়োজন হইবে। দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে বিভিন্ন পথে ΔQ ও ΔW পৃথক্ হওয়া সত্ত্বেও $\left(\Delta Q + \frac{\Delta W}{J}\right)$ একটি ধ্রুবক রাশি এবং এই যোগফল ΔQ_0-র সমান।

$$\therefore \quad \Delta Q + \frac{\Delta W}{J} = \int_A^B \left(\delta Q + \frac{\delta W}{J}\right) = \Delta Q_0 \text{ (ধ্রুবক)} \quad \cdots \quad (4·5)$$

এই কারণে $\delta Q + \frac{\delta W}{J}$ অবশ্যই সম্পূর্ণ বা যথার্থ অবকল হইবে। ইহা সেই কারণে তাপগতীয় চলের কোন অপেক্ষকের পরিবর্তন নির্দেশ করে (differential of some function of thermodynamic co-ordinates)। তাপগতীয় চলের এই অপেক্ষকটিকে তন্ত্রের আন্তর-শক্তি U বলা হইবে।

এইজন্য $$dU = \delta Q + \frac{\delta W}{J} \quad \cdots \quad (4·6a)$$

এবং $\Delta U = U(B) - U(A) = \int_A^B dU$

$$= \int_A^B \left(\delta Q + \frac{\delta W}{J}\right) \qquad (4{\cdot}6b)$$

তাপ, কার্য ও আন্তর-শক্তির প্রত্যেকটিকে একই এককে প্রকাশ করিলে J লিখিবার প্রয়োজন হইবে না। আলোচনায় তন্ত্রের উপর যে কার্য করা হইয়াছে তাহা একটি ধনাত্মক রাশি ধরা হইয়াছে। তাপগতিতত্ত্বের রীতি অনুসারে ইহা ঋণাত্মক রাশি বলিয়া বিবেচিত হইবে। dU, δQ ও δW ইহাদের প্রত্যেককে একই এককে প্রকাশ করিলে এবং δW একটি ঋণাত্মক রাশি মনে রাখিলে সমীকরণ $(4{\cdot}6a)$ এবং $(4{\cdot}6b)$-এর পরিবর্তে লেখা যায়,

$$\delta Q = dU + \delta W \qquad (4{\cdot}7a)$$

এবং $$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \qquad (4{\cdot}7b)$$

সমীকরণ $(4{\cdot}7a)$ অণু-পরিবর্তন এবং সমীকরণ $(4{\cdot}7b)$ সসীম বা finite পরিবর্তন নির্দেশ করে। উল্লেখ করা যায় যে δQ ও δW উভয়েই ধনাত্মক রাশি হইলে তন্ত্রে তাপ প্রবেশ করিয়াছে এবং তন্ত্র বলের বিরুদ্ধে কার্য করিয়াছে বুঝিতে হইবে। সমীকরণ $(4{\cdot}7a)$ অথবা $(4{\cdot}7b)$-কে প্রথম সূত্রের সমীকরণ বলা হয়। প্রথম সূত্রকে এইভাবে প্রকাশ করিবার পর 'শক্তির নিত্যতা সূত্র' ও 'প্রথম সূত্রের' অভিন্নতা সহজেই বুঝিতে পারা যায়। কোন তন্ত্র δQ পরিমাণ তাপ (শক্তি) গ্রহণ করিলে উহার একটি অংশ কার্য δW হিসাবে এবং বাকি অংশ আন্তর-শক্তি-বৃদ্ধিতে ব্যয়িত হয়। অন্যভাবে বলিতে পারি তাপ একপ্রকারের শক্তি মনে রাখিলে তাপীয় তন্ত্রের ক্ষেত্রে শক্তির নিত্যতা সূত্র হইবে তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র।

রাসায়নিক তন্ত্রের উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে $\delta W = PdV$ এবং সেই কারণে

$$\delta Q = dU + PdV \qquad \cdots \qquad (4{\cdot}7c)$$

ব্যাপকতর ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের সমীকরণ হইবে

$$\delta Q = dU + YdX$$

Y ও X যথাক্রমে তন্ত্রের সঙ্কীর্ণ চল ও ব্যাপক চল। পৃথক্‌ভাবে কয়েকটি ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের সমীকরণ লেখা হইল

তত-তারে $\delta Q = dU - \tau dL$

পৃষ্ঠ-সরে $\delta Q = dU - SdA$

প্যারাচুম্বক কঠিন পদার্থে $\delta Q = dU - HdM$

নিরপেক্ষ তাপগতীয় চল প্রথম ক্ষেত্রে তারের উপর টান τ ও উহার দৈর্ঘ্য L, দ্বিতীয় ক্ষেত্রে তরলের পৃষ্ঠ-টান S ও সরের ক্ষেত্রফল A এবং শেষের ক্ষেত্রে চৌম্বক বলক্ষেত্রের প্রাবল্য H ও চৌম্বক-ভ্রামক M। প্যারাচুম্বক গ্যাসের ক্ষেত্রে H ও M-এর সঙ্গে গ্যাসের চাপ P ও আয়তন V-কে তাপগতীয় চল হিসাবে বিবেচনা করিতে হইবে। এই ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের সমীকরণ হইবে

$$\delta Q = dU + PdV - HdM$$

প্রত্যেকটি তন্ত্রে উষ্ণতা θ অবশ্যই একটি তাপগতীয় চল কিন্তু ইহা অন্যান্য চলের অপেক্ষক বলিয়া চিন্তা করা হইয়াছে। উল্লেখ করা যায় যে, প্রথম সূত্রকে সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করিতে পরোক্ষভাবে তিনটি সিদ্ধান্ত গ্রহণ করা হইয়াছে। এই সিদ্ধান্তগুলি হইল:

(i) তন্ত্রের আন্তর-শক্তির অস্তিত্ব; (ii) আন্তর-শক্তি তাপগতীয় চলের কোন অপেক্ষক এবং (iii) তাপ একপ্রকারের চলমান শক্তি (heat is energy in transit)।

4·6. প্রথম সূত্রের কয়েকটি অনুসিদ্ধান্ত (Corollaries of the First law):

1. বিশ্বের মোট আন্তর-শক্তি অপরিবর্তনীয় (Total internal energy of the universe is constant—পুনর্বিন্যাসের পর সমীকরণ (4·7a)-কে লেখা যায়

$$dU = \delta Q - \delta W$$

তন্ত্র δQ তাপ গ্রহণ করিয়া δW কার্য করিয়াছে এবং উহার আন্তর-শক্তি dU পরিমাণে বৃদ্ধি পাইয়াছে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের কথা চিন্তা করিলে উহা δQ তাপ বর্জন করিয়াছে এবং উহার উপর δW কার্য করা হইয়াছে।

পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের জন্য, $dU' = \delta W - \delta Q$

$\therefore \quad dU = -dU'$ অথবা $d(U + U') = 0$

বা, $U + U' =$ ধ্রুবক $\quad \cdots \quad (4·8)$

তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পরিবর্তনের ফলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম ও তন্ত্রের মোট আন্তর-

শক্তির কোন পরিবর্তন হইবে না। অন্যভাবে বলা যায় বিশ্বের মোট আন্তর-শক্তি একটি অপরিবর্তনীয় রাশি।

2. প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতির অসম্ভাব্যতা (Impossibility of the perpetual motion of the first kind)। বিভিন্ন পরিবর্তনের পর তন্ত্র প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিলে

$$\oint dU = 0$$

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \qquad (4{\cdot}9)$$

একটি পূর্ণ আবর্তনে তন্ত্র কোন পর্যায়ে তাপ গ্রহণ করে কোন পর্যায়ে তাপ বর্জন করে, তেমনি কোন পর্যায়ে তন্ত্র কার্য করে আবার কোন সময়ে উহার উপর কার্য করা হয়। তন্ত্র তাপ গ্রহণ করিলে δQ ধনাত্মক রাশি এবং তাপ বর্জন করিলে উহা ঋণাত্মক রাশি বলিয়া বিবেচিত হয়। পক্ষান্তরে তন্ত্র যখন কার্য করে তখন উহা ধনাত্মক রাশি এবং তন্ত্রের উপর যখন কার্য করা হয় তখন উহা ঋণাত্মক রাশি বলিয়া ধরা হয়। সমীকরণ (4·9) হইতে দেখা গেল যে, বিভিন্ন পরিবর্তনের পর প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তনের সময় মোট তাপ ও কার্যের পরিমাণ সমান। এইজন্য পূর্ণ আবর্তনে $\Delta Q = 0$ হইলে $\Delta W = 0$ হইবে।

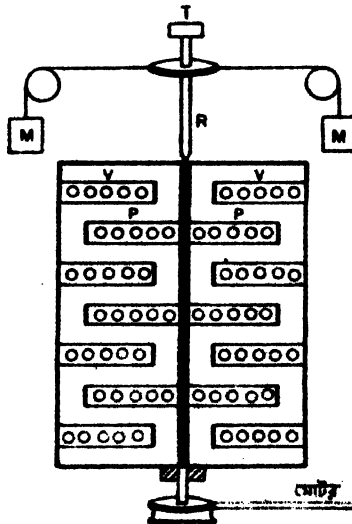
সিদ্ধান্তটি অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ। ইহা হইতে বলা যায় যে প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি অসম্ভব। শক্তি ব্যতীত ($\Delta Q = 0$) কোন পরিকল্পনাতে ক্রমাগত কার্য করা সম্ভব হইলে তাহাকে প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি বলা হইবে। দেখা গেল ইহা কখনই সম্ভব নয়। এ যাবৎ কাল প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতির প্রত্যেকটি পরিকল্পনাই ব্যর্থ হইয়াছে। এই ব্যর্থতা হইতেই প্রথম সূত্রের সূত্রপাত হইয়াছে বলা যায়।

4·7. তাপের যান্ত্রিক-তুল্যাঙ্ক নির্ণয় (Determination of the mechanical equivalent of heat) :

সমীকরণ (4·3)-এ $\Delta Q = 1$ হইলে $\Delta W = J$ হইবে। অর্থাৎ একক তাপের জন্য যে পরিমাণ কার্যের প্রয়োজন তাহাকে তাপের যান্ত্রিক-তুল্যাঙ্ক বলা হইবে।

জুল (Joule) প্রথম পরীক্ষার সাহায্যে দেখান যে, রূপান্তরিত কার্য ও উৎপন্ন তাপের অনুপাত একটি ধ্রুবকরাশি। এই ধ্রুবক রাশিটিকে তাপের যান্ত্রিক-

তুল্যাংক বলা হইয়াছে। জুলের পরীক্ষায় সরাসরি যান্ত্রিক কার্যের ফলে বস্তুর উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় এবং এই কারণে উদ্ভূত তাপের পরিমাণ স্থির করা সম্ভব হয়। জুলের পরীক্ষার ঐতিহাসিক গুরুত্ব অস্বীকার না করিয়াও একথা বলা যায় যে, বিভিন্ন কারণে ঐ পরীক্ষাটি ত্রুটিপূর্ণ। পরবর্তীকালে জুলের পরীক্ষার ত্রুটিগুলি যাহাতে দূর হয় সেদিকে দৃষ্টি রাখিয়া রাওল্যাণ্ড (Rowland) J-র মান নির্ণয় করিবার জন্য উন্নত ধরনের পরীক্ষার পরিকল্পনা করেন। জুল ও রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষার মূলতত্ত্ব এক। রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষাটি উন্নত ধরনের হওয়ায় আমরা কেবলমাত্র ঐ পরীক্ষাটির বিষয় আলোচনা করিব।

রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষা (Rowland's experiment)—রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষার ব্যবস্থা চিত্র (4·5)-এ দেখানো হইল। এই পরীক্ষাতে একটি বড় ক্যালরিমিটারের মধ্যে কিছু পরিমাণ জল লওয়া হইয়াছে। ক্যালরিমিটারটি একটি উল্লম্ব দণ্ডের (R) সহিত দৃঢ়ভাবে যুক্ত এবং উভয়কে একত্রে একটি ব্যবর্তশির (torsion head) T হইতে তারের সাহায্যে ঝুলাইয়া রাখা হইয়াছে। ক্যালরিমিটারটির ভিতরের গায়ে কতকগুলি পাত (V) আটকানো থাকে। তলা হইতে কতকগুলি প্যাড্‌ল (P)যুক্ত একটি অক্ষদণ্ড ক্যালরিমিটারের ভিতরে প্রবেশ করিয়াছে (চিত্র 4·5)। বৈদ্যুতিক মোটরের

চিত্র 4·5

সাহায্যে ঐ দণ্ডটিকে ঘুরাইতে থাকিলে প্যাড্‌লগুলি আটকানো পাতের মধ্যে ঘুরিতে থাকিবে। প্যাড্‌ল এবং পাতের গায়ে অনেকগুলি ছিদ্র থাকায়

প্যাড্লের সঙ্গে ক্যালরিমিটারের ভিতরে জল ঘুরিতে পারে না। জলের ঘর্ষণের জন্য প্যাড্লগুলির ঘূর্ণনের সঙ্গে ক্যালরিমিটারটিও একই দিকে ঘুরিতে চেষ্টা করে। দণ্ড R-এর শীর্ষদেশে চাক্তির গায়ে জড়ানো একটি তারের দুই প্রান্তে সমপরিমাণ ভর (M, M) ঝুলাইয়া ক্যালরিমিটারটিকে স্থির রাখা হয়। এই সঙ্গে ঝোলানো তারে মোচড়ের দরুন একই দিকে একটি দ্বন্দ্ব (couple) কাজ করে। কিন্তু ইহা খুবই সামান্য বলিয়া ইহাকে হিসাবে ধরা হইবে না। আদর্শ গ্যাস-স্কেল ক্রমাঙ্কিত (calibrated) একটি পারদ-থার্মোমিটার জলের উষ্ণতা মাপিবার জন্য ব্যবহৃত হয়। রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষায় থার্মোমিটারটিকে 15°C হইতে 25°C-এর মধ্যে ক্রমাঙ্কন করিলেই চলিবে।

মনে করি, চাক্তিটির ব্যাস d এবং সুতার মুক্ত প্রান্তদ্বয়ে ঝুলন্ত প্রত্যেকটি ভর m। ক্যালরিমিটারকে স্থির রাখিতে যে দন্দ্বের সৃষ্টি হইয়াছে তাহার ভ্রামক হইবে $\tau = mgd$। প্যাড্লগুলিকে n সংখ্যকবার ঘুরাইলে এই দন্দ্বের বিরুদ্ধে $2\pi n\tau$ কার্য করা হইবে। ধরা যাক, ক্যালরিমিটার ও উহার ভিতরের জলের জলসম একত্রে M। প্যাড্লগুলির n সংখ্যক ঘূর্ণনের ফলে জলের উষ্ণতা θ_1-এর পরিবর্তে θ_2 হইলে

$$JM(\theta_2 - \theta_1) = 2\pi nmgd$$

অথবা
$$J = \frac{2\pi nmgd}{M(\theta_2 - \theta_1)} \qquad (4{\cdot}10)$$

প্যাড্লগুলির ঘূর্ণন সংখ্যা স্থির করিতে একটি chronograph বা স্বয়ংক্রিয় কাল-লেখ যন্ত্র ব্যবহার করা হয়। রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষায় দেখা যায় যে, জলের উষ্ণতা 1°C বৃদ্ধি করিতে বিভিন্ন উষ্ণতায় বিভিন্ন পরিমাণ কার্যের প্রয়োজন। বিভিন্ন উষ্ণতায় আপেক্ষিক তাপের তারতম্যের দরুন ইহা হইয়া থাকে। এই পদ্ধতিতে 15°C উষ্ণতায় $J = 4{\cdot}188$ Joules/calorie.

বিভিন্ন কারণে রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষাটি জুলের পরীক্ষার তুলনায় যথার্থ (accurate) বলিয়া বিবেচিত হইতে পারে।

1. দীর্ঘ সময় ধরিয়া প্যাড্লগুলি অনবরত ঘুরিবার ফলে জলের উষ্ণতা-বৃদ্ধি এক্ষেত্রে যথেষ্ট পরিমাণে হইয়া থাকে।

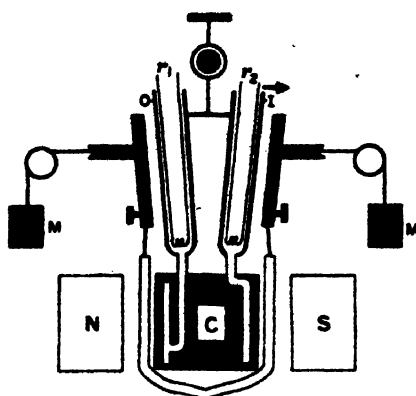
2. আদর্শ গ্যাস-থার্মোমিটারের স্কেলে ক্রমাঙ্কিত পারদ-থার্মোমিটার ব্যবহার করা হয় বলিয়া উষ্ণতার পাঠে যথার্থতা (accuracy) অনেক বেশী।

3. রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষায় বিকীর্ণ তাপের হিসাব করা হয়। এই জন্য স্থির উষ্ণতায় জলের একটি বহিরাবরণ (jacket) ক্যালরিমিটার গাত্রে ব্যবহার করা হইয়া থাকে।

4. উষ্ণতার সঙ্গে আপেক্ষিক তাপের পরিবর্তন এক্ষেত্রে হিসাবে ধরা হয়। পর্যালোচনা করিয়া দেখা যায় যে, এই পরীক্ষাতে 0·2% যথার্থতা দাবী করা যাইতে পারে।

লেবি ও হারকাস্-এর পদ্ধতি (Laby and Hércus Method) —প্রত্যক্ষ পদ্ধতিতে J-নির্ণয়ের আর একটি উল্লেখযোগ্য পরীক্ষা হইল লেবি ও হারকাস্-এর। এই পদ্ধতিতে একটি ক্যালরিমিটারের চতুষ্পার্শে একটি ঘূর্ণায়মান চৌম্বক বলক্ষেত্র সৃষ্টি করা হয়। এইজন্য বিপরীত মেরুদ্বয় N ও S-কে ক্যালরিমিটারের দুইপার্শ্বে রাখিয়া উল্লম্ব অক্ষের চতুর্দিকে উহাদের ঘুরানো হইবে। ইহার ফলে ক্যালরিমিটার C এবং উহার মধ্যে রাখা তামার নলে 'এডি' প্রবাহের (eddy current) সৃষ্টি হয় এবং উহাদের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। ক্যালরিমিটারটি এক্ষেত্রে বায়ুশূন্য পাত্রে ঝুলানো লোহের সংকর ধাতুর (stalloy) একটি টুকরা। উহার দৈর্ঘ্য বরাবর নালা কাটিয়া তাহাতে চৌদ্দটি তামার নল প্রবেশ করানো হইয়াছে। বাহির হইতে জল একটি মূল নলের (I) সাহায্যে প্রবিষ্ট হওয়ার পর তামার নলগুলিতে প্রবেশ করে। তামার নলগুলির অপর প্রান্ত একটি নির্গম নলের (O) সহিত যুক্ত এবং জল ঐ পথে বাহির হয়। প্লাটিনাম-রোধ থার্মোমিটারের (r_2 ও r_1) সাহায্যে প্রবেশ-মুখে ও নির্গম-মুখে জলের উষ্ণতা মাপা হয়। ক্যালরিমিটার ও উহার আনুষঙ্গিক যন্ত্রাংশ একটি তারের সাহায্যে ঝুলাইয়া রাখা হয়। ঘূর্ণনরত চৌম্বকবলের ক্রিয়ায় ক্যালরিমিটারের উপর যে দন্দ্বের সৃষ্টি হয় তাহার ফলে ক্যালরিমিটারটি ঘুরিতে চেষ্টা করে। রাওল্যাণ্ডের পরীক্ষার ন্যায় এক্ষেত্রেও ঝুলন্ত ভরের সাহায্যে (M, M) ক্যালরিমিটারের ঘূর্ণন বন্ধ করা হয়। পরীক্ষার বন্দোবস্ত চিত্র (4·6)-এ দেখানো হইয়াছে। এডি-প্রবাহের দরুন সৃষ্ট তাপের হিসাব করিতে নির্দিষ্ট সময়ে প্রবাহিত জলের পরিমাণ এবং প্রবেশ-মুখে ও নির্গম-মুখে জলের উষ্ণতার পার্থক্য জানিতে হইবে। ঐ সময়ে যে কার্য করা হইবে চুম্বকের ঘূর্ণন সংখ্যা এবং বহির্দন্দ্বের ভ্রামক হইতে উহার হিসাব করা যায়। এই পরীক্ষাতে দেখা যায় 15°C উষ্ণতায় J = 1·852 Joules/calorie।

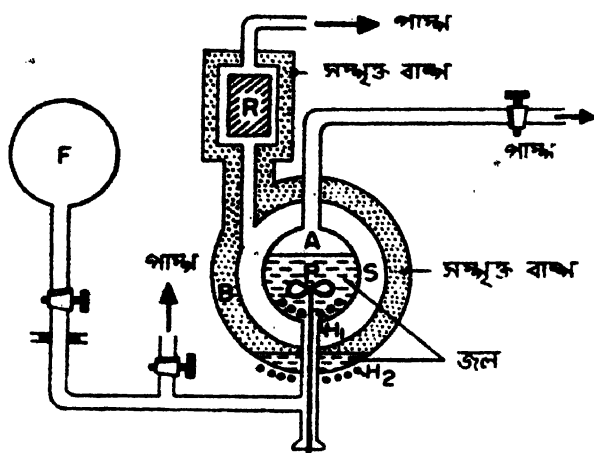
লেবি ও হারকাস্ নলের ভিতরে জলের অশান্ত প্রবাহের দরুন (turbu-

lent motion) উদ্ভূত তাপ এবং বায়ুশূন্য পাত্রে বিকীর্ণ তাপকে হিসাবের মধ্যে ধরেন। জলের মধ্যে দ্রবীভূত গ্যাসের উপস্থিতির কারণে পরীক্ষাটি ত্রুটিপূর্ণ

চিত্র 4·6

বলিয়া সংশয় প্রকাশ করা হয়। পরবর্তী কালে তাপগতিতত্ত্বের আলোচনায় এবং উন্নত ধরনের পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে যে জলে গ্যাস দ্রবীভূত থাকায় J নির্ণয়ে ত্রুটি ·02% অপেক্ষা কম।

পরোক্ষ পদ্ধতিতে যান্ত্রিক তুল্যাঙ্ক নির্ণয়ের বিভিন্ন পদ্ধতির মধ্যে ক্যালেণ্ডার ও বার্ণস্‌-এর পরীক্ষা (Callendar and Barnes' experiment) বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায়। নির্দিষ্ট পরিমাণ জলের উষ্ণতা নির্দিষ্ট মাত্রায় বৃদ্ধি করিবার জন্য যে বিদ্যুৎশক্তি ব্যয় হয়, তাহা হিসাব করিয়া যান্ত্রিক তুল্যাঙ্ক নির্ণয় করা হইয়া থাকে। বহু আলোচিত এই পরীক্ষার বর্ণনা এখানে বাদ দেওয়া হইল। পরোক্ষ পদ্ধতিতে J নির্ণয়ের বিভিন্ন পরীক্ষা-গুলির মধ্যে অস্‌বর্ণ, স্টিমসন ও গিনিংস-এর (Osborne, Stimson and Ginnings) পরীক্ষাটি বিশেষ উন্নত ধরনের। কেবলমাত্র ঐ পরীক্ষাটি সম্পর্কে এখানে আলোচনা করা হইবে। পরীক্ষার বন্দোবস্ত চিত্র (4·7)-এ দেখানো হইল।

এই পরীক্ষাতে একটি ফাঁপা তামার গোলক A-কে ক্যালরিমিটার হিসাবে ব্যবহার করা হয়। প্রথমে গ্যাসমুক্ত জল (পাতন প্রণালীর সাহায্যে) ফ্লাস্ক F-এ রাখা হয়। ক্যালরিমিটার A-কে পাম্পের সাহায্যে বায়ুশূন্য করিবার পর F-এর সহিত যুক্ত চাবি খুলিয়া ঐ জল A পাত্রে চালনা করা হয়। ক্যালরিমিটারে জলের মধ্যে পরিবাহী তার H_1 নিমজ্জিত রাখা হইবে।

ঐ তারে বিদ্যুৎ চালনা করিলে ক্যালরিমিটারের জল ও উহার উপরিস্থিত জলীয় বাষ্প উত্তপ্ত হইয়া উঠে। জলের মধ্যে ডুবাইয়া রাখা ঘূর্ণন-চক্র P-কে

চিত্র 4·7

ঘুরাইয়া এবং পাম্প চালনা করিয়া ক্যালরিমিটারে জল সংক্ষুব্ধ অবস্থায় রাখা হয়—ইহার ফলে জলের বিভিন্ন অংশে উষ্ণতার কোন তারতম্য ঘটে না। ক্যালরিমিটারটিকে একটি বায়ুশূন্য খোলক (shell) S-এর মধ্যে রাখা হয়। খোলকটিকে ঘিরিয়া অন্য একটি গোলাকার পাত্র B-তে কিছু পরিমাণ জল লইয়া বাহিরে পরিবাহী তার H_2-তে বিদ্যুৎ পাঠাইয়া উত্তপ্ত করা হয়। B-এর উপরের অংশ সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পে পূর্ণ। খোলকটিকে এইভাবে সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পের সংস্পর্শে রাখা হয়। সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পের উষ্ণতা ক্যালরিমিটারে জলের উষ্ণতার সমান রাখা হইবে। ক্যালরিমিটারে নিমজ্জিত পরিবাহী তারের বিভব-প্রভেদ মাপিয়া এবং পোটেন্‌সিওমিটার বর্তনীর সাহায্যে প্রবাহ-মাত্রা স্থির করিয়া কার্যের হিসাব করা যায়। উষ্ণতা নির্ণয় করিতে ডিফারেন-সিয়াল তাপযুগ্ম (differential thermocouple) ব্যবহার করা হয়। প্রথমে তাম্রখণ্ড R-এর সাপেক্ষে ক্যালরিমিটারের জলের উষ্ণতা সঠিক ভাবে স্থির করা হইবে। R-এর মধ্যে গাথা প্লাটিনাম-রোধ থার্মোমিটারের সাহায্যে উহার উষ্ণতা স্থির করা হয়। ক্যালরিমিটারের জলসম সরাসরি জানিবার পরিবর্তে দুইটি পৃথক্ পরীক্ষায় ক্যালরিমিটারে বিভিন্ন পরিমাণ জল লওয়া হইবে। উভয়ক্ষেত্রে জলের উষ্ণতা-বৃদ্ধি যাহাতে সমান হয় এরূপ

ব্যবস্থা লওয়া হয়। দুইটি সমীকরণকে একত্র করিলে ক্যালরিমিটারে জলসম সংক্রান্ত পদটি বাদ পড়িবে।

জলে আলোড়ন-সৃষ্টিতে তাপের সৃষ্টি হয় এবং বাষ্পীভবনের জন্য কিছু পরিমাণ তাপ ব্যয় হয়। ইহাদের হিসাবের মধ্যে আনিবার পর এই পরীক্ষাতে দেখা যায় $J = 4{\cdot}1858$ Joules/calorie। নিম্নের তালিকাটিতে যান্ত্রিক তুল্যাঙ্ক নির্ণয়ে বিভিন্ন পরীক্ষার ফল লিপিবদ্ধ করা হইল।

সারণী 4·1: বিভিন্ন পরীক্ষায় তাপের যান্ত্রিক তুল্যাঙ্ক J

পরীক্ষা	J (Joules/calorie)**
জুল (1849) ...	4·186
রাওল্যাণ্ড (1880)	4·1872
ক্যালেণ্ডার ও বার্নস্ (1899)	4·1845
ইয়েগার ও স্টাইন্হ্বের (1921) (Jaeger and Steinwehr)	4·1863
লেবি ও হারকাস্ (1927)	4·1852 ± ·0007
অস্বর্ন, স্টিমসন্ ও গিনিংস (1939)	4·1858

বর্তমানে $J = 1{\cdot}855$ Joules/calorie যান্ত্রিক তুল্যাঙ্কের সর্বাধিক সম্ভাব্য মান হিসাবে বিবেচিত হয়।

4·8. প্রথম সূত্রের প্রয়োগ (Application of the First Law of Thermodynamics):

1. **স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে রাসায়নিক তন্ত্রের তাপগ্রাহিতা** (Thermal capacity of a chemical system at constant pressure and at constant volume)—রাসায়নিক তন্ত্রের তিনটি চল—চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার মধ্যে দুইটি চলের উল্লেখ করিলেই উহার

** উষ্ণতা পরিবর্তনে জলের আপেক্ষিক তাপের তারতম্য হয়। জলের উষ্ণতা 15°C ধরিয়া লইয়া J-র উল্লিখিত মান হিসাব করা হইয়াছে। বার্জ (Birge) হিসাব করিয়া দেখান $J_{20}/J_{15} = {\cdot}999058$।

অবস্থা জানা যায়। সেই কারণে আন্তর-শক্তি কেবলমাত্র দুইটি চলের অপেক্ষক হইবে।

$\therefore \quad U = U_1 (P, V), \; U = U_2 (V, \theta)$ এবং $U = U_3 (P, \theta)$

মনে করা যাক, রাসায়নিক তন্ত্রের সাম্যাবস্থার অণু পরিবর্তন হইয়াছে। সাধারণভাবে তাপ-বিনিময়ে ও কার্যের ফলে এই পরিবর্তন হইতে পারে।

প্রথম সূত্র অনুসারে $\delta Q = dU + PdV \qquad \cdots \quad (4{\cdot}11)$

তন্ত্রের উষ্ণতা θ ও আয়তন V-কে উহার নিরপেক্ষ চল মনে করিলে আন্তর শক্তির অবকল হইবে

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV \qquad \cdots \quad (4{\cdot}12)$$

সমীকরণ (4·11) ও (4·12)-কে একত্র করিয়া লেখা যায়

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] dV \qquad \cdots \quad (4{\cdot}13)$$

আবার θ ও P-কে তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল ধরিলে

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right) + P\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p\right] d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta\right] dP \qquad \cdots \quad (4{\cdot}14)$$

কোন তন্ত্র তাপ গ্রহণ অথবা তাপ বর্জন করিলে যদি উহার উষ্ণতার পরিবর্তন হয় তবে গৃহীত অথবা বর্জিত তাপ ও উষ্ণতা পরিবর্তনের অনুপাতকে উহার তাপগ্রাহিতা বলে।

$$\text{তাপগ্রাহিতা } C = \lim_{d\theta \to 0} \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)$$

স্থির চাপে এবং স্থির আয়তনে একই উষ্ণতা-পরিবর্তনে ভিন্ন পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হয়। এই দুই অবস্থায় তাপগ্রাহিতা C_p ও C_v হইবে

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v \qquad \cdots \quad (4{\cdot}15)$$

[সমীকরণ (4·13) হইতে]

$$\text{এবং} \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + P\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p\right] \qquad \cdots \quad (4{\cdot}16)$$

[সমীকরণ (4·14) হইতে]

সমীকরণ (4·16)-তে দ্বিতীয় পদটি বিশেষভাবে লক্ষণীয়। স্থির চাপে তাপ গ্রহণ করিবার সময় তন্ত্র কার্য করিবে, গৃহীত তাপের একটি অংশ ঐ কার্যের জন্য ব্যয় হইবে। এই অবস্থায় প্রতি 1° উষ্ণতা বৃদ্ধি পাওয়ার সময় কার্যের জন্য $P\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p$ শক্তির প্রয়োজন [কার্যকে তাপের এককে লিখিলে—অন্যথায় J দ্বারা ভাগ করিতে হইবে]। স্থির আয়তনে উষ্ণতা পরিবর্তনের সময় তন্ত্র নিজে কোন কার্য করে না অথবা উহার উপর কোন কার্য করা হয় না। এই কারণে সমীকরণ (4·15)-তে অনুরূপ কোন পদ থাকে না। সমীকরণ (4·12)-এর সাহায্যে (4·16)-কে লেখা যায়

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p$$

অথবা, $$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \quad \cdots \quad (4·17)$$

সাধারণভাবে সমীকরণ (4·15), (4·16) ও (4·17) যে-কোন রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য প্রযোজ্য। এক গ্রাম-অণু বস্তু কল্পনা করিলে C_p ও C_v স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে আণব আপেক্ষিক তাপ (molar specific heat) বুঝাইবে।

2. গেলুজাক এবং জুলের পরীক্ষা—আদর্শ গ্যাস (Gaylussac's and Joule's experiment, concept of an ideal gas)—প্রথম সূত্রের বিশেষ গুরুত্ব হইল যে, ইহা হইতে বস্তু বা তন্ত্রের জন্য একটি তাপগতীয় চল—উহার আন্তর-শক্তির সংজ্ঞা পাওয়া যায়। আয়তন ও উষ্ণতাকে নিরপেক্ষ চল কল্পনা করিলে আন্তর-শক্তির অবকল হইবে

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV$$

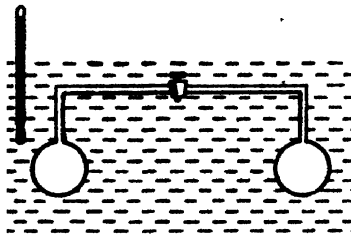
$$= C_v d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV \quad (4·18)$$

[সমীকরণ (4·15) হইতে]

সুতরাং $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta$-কে মাপনযোগ্য ভৌতরাশির সাহায্যে লিখিতে না পারিলে অবস্থা-পরিবর্তনে তন্ত্রের আন্তর-শক্তির পরিবর্তন জানিতে পারিব না। এ পর্যন্ত যে

আলোচনা করা হইয়াছে তাহা হইতে আমরা $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$-কে মাপনযোগ্য রাশির সাহায্যে প্রকাশ করিতে পারি না। পরবর্তী আলোচনায় দেখিব যে, দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে ইহা সম্ভব (অনুচ্ছেদ 8·8 দ্রষ্টব্য)। প্রথমে গেলুস্যাক ও পরে জুল গ্যাসের জন্য $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_t$ বাহির করিতে পরীক্ষার বন্দোবস্ত করেন। পরীক্ষা-দুইটিতে মূল বন্দোবস্তে সামান্য মাত্র পার্থক্য থাকায় আমরা কেবলমাত্র জুলের অধিকতর উন্নত ধরনের পরীক্ষাটি এখানে আলোচনা করিব।

এই পরীক্ষাতে দুইটি বড় বাল্‌ব একটি নল দ্বারা যুক্ত করা হইয়াছে। একটিতে বায়ুকে আবদ্ধ অবস্থায় রাখা হয় এবং দ্বিতীয় বাল্‌বটি বায়ু-শূন্য। সংযোগকারী নলে একটি বায়ুনিরুদ্ধ চাবির (stop cock) সাহায্যে বাল্‌ব-দুইটিতে বায়ু-চলাচল বন্ধ রাখা হইয়াছে। জলপূর্ণ একটি তাপ-অন্তরক ক্যালরিমিটারে বাল্‌ব-দুইটিকে সম্পূর্ণরূপে ডুবাইয়া রাখা হইবে (চিত্র 4·8)। ক্যালরিমিটারে জলের উষ্ণতা মাপিবার জন্য একটি থার্মোমিটার ব্যবহার করা হয়। এই ব্যবস্থায় বাল্‌ব অভ্যন্তরস্থিত বায়ু ও ক্যালরিমিটারের জলের মধ্যে তাপ-বিনিময় সম্ভব; কিন্তু পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সহিত তাপ-বিনিময় হইতে পারে না। এই যৌথ ব্যবস্থাটিকে একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্র বা রুদ্ধতাপীয় তন্ত্র হিসাবে মনে করা যাইতে পারে।

চিত্র 4·8

বাল্‌ব-দুইটিকে জলের মধ্যে কিছুক্ষণ ডুবাইয়া রাখার পর বায়ুনিরুদ্ধ চাবিটি খুলিয়া দেওয়া হইল। বাধামুক্ত অবস্থায় প্রসারণের ফলে প্রথম বাল্‌বের অভ্যন্তরস্থিত বায়ু দ্বিতীয় বাল্‌বটিকেও পূর্ণ করে। আয়তন প্রসারণের সময় বহির্বলের বিরুদ্ধে কোন প্রকার কার্য করিতে হয় না এবং এই কারণে ইহাকে বায়ুর

মুক্ত প্রসারণ (free expansion) বলা হয়। মুক্ত প্রসারণে বায়ুর উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হইলে ক্যালরিমিটারের জলের উষ্ণতা স্থির থাকিবে না। জুলের এই পরীক্ষায় দেখা যায় যে, ক্যালরিমিটারে জলের উষ্ণতার কোন উল্লেখযোগ্য পরিবর্তন হয় নাই। পরোক্ষভাবে বলা যাইতে পারে যে, মুক্ত প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণতার কোন তারতম্য হয় না। এই পরীক্ষাতে ক্যালরিমিটার ও জলের তাপগ্রাহিতা বায়ুর তাপগ্রাহিতার কয়েক হাজার গুণ বেশী হওয়ায় বায়ুর উষ্ণতার কয়েক ডিগ্রী তারতম্য হইলেও জলের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন ধরা পড়িবে না।

জুলের পরীক্ষার ফলাফল যথাযথ পর্যালোচনা করা যাক। ক্যালরিমিটার তাপ-অন্তরক দেওয়াল সম্পন্ন বলিয়া এই পরিবর্তনে যৌথ-তন্ত্রের ক্ষেত্রে $\delta Q = 0$ হইবে।

$$\delta Q = 0 = (dU)_{total} + (\delta W)_{total}$$
$$= (dU)_{Cal} + (dU)_{air} + (\delta W)_{Cal} + (\delta W)_{air}$$

উপরে গাণিতিক রাশিগুলি লিখিবার সময় ক্যালরিমিটার বলিতে বস্তুতঃ পক্ষে ক্যালরিমিটার ও উহার অভ্যন্তরস্থিত জলকে বুঝানো হইয়াছে। এই পরীক্ষায় ক্যালরিমিটার ও জলের অবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না [$dU_{Cal} = 0$]। ক্যালরিমিটারে জলের আয়তন স্থির থাকে [$\delta W_{Cal} = 0$]; এবং মুক্ত প্রসারণের সময় গ্যাস নিজেও কার্য করে না [$\delta W_{air} = 0$]। উপরোক্ত শর্ত-তিনটি হইতে পরোক্ষভাবে বলা যায় যে, এই পরীক্ষাতে $dU_{air} = 0$।

উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, ক্যালরিমিটারে জলের উষ্ণতা স্থির থাকে, ইহা ধরিয়া লইয়া আমরা ঐ গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে উপনীত হইয়াছি।

এই কারণে সাধারণভাবে গ্যাসের রুদ্ধতাপ মুক্ত-প্রসারণের ফল হইবে

$$(dU)_{free\text{-}adiabatic} = 0 \qquad \cdots \quad (4.19)$$

মুক্ত-প্রসারণের সময় অন্তর্বর্তী অবস্থায় গ্যাস সাম্যাবস্থায় থাকে না। এই বাস্তব পরিবর্তনের পরিবর্তে মনে করা যাইতে পারে একটি কাল্পনিক উৎক্রমনীয় পথে গ্যাস প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা হইতে অন্তিম সাম্যাবস্থায় পৌঁছিয়াছে এবং এই কল্পিত পথে $U = C$ (ধ্রুবক)। কল্পিত পথে যে-কোন অণু-পরিবর্তনের জন্য $dU = 0$ হইবে।

সমীকরণ (4·18) তে $dU=0$ লিখিলে,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = -C_v\left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_U \qquad \cdots \quad (4{\cdot}20)$$

$\left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_U$ এই অবকল গুণাংককে জুলের গুণাংক (Joule's coefficient) বলা হয়। জুলের গুণাংক হইতে আয়তন-প্রসারণে উষ্ণতার পরিবর্তন জানা সম্ভব হয়। সমীকরণ (4·20) হইতে দেখা গেল যে, জুলের গুণাংক জানা থাকিলে আয়তনের সঙ্গে আন্তর-শক্তির পরিবর্তনও জানিতে পারিব। পরীক্ষার সীমিত ব্যবস্থাপনার মধ্যে আমরা দেখিয়াছি যে গ্যাসের জন্য জুলের গুণাংক শূন্য (zero) হইবে। পরবর্তীকালে উপযুক্ত সতর্কতা সহকারে উন্নত ধরনের পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে যে, সকল গ্যাসের পক্ষে এই সিদ্ধান্ত প্রযোজ্য নয়। কেবলমাত্র গ্যাসের চাপ খুব কম হইলে তবেই (in the limit as pressure approaches zero) জুলের গুণাংক শূন্য হইয়া থাকে।

অর্থাৎ কেবলমাত্র আদর্শ গ্যাসের জন্য

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$$

সাধারণ ক্ষেত্রে,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta$$

আদর্শ গ্যাসের জন্য $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta \neq 0$, সুতরাং $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = 0$ হইবে।

অন্যভাবে বলা যায় যে, আদর্শ গ্যাসের জন্য আন্তর-শক্তি চাপ অথবা আয়তন নিরপেক্ষ,—ইহা কেবলমাত্র উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। অর্থাৎ, $U=U(\theta)$।

সমীকরণ (4·18)-তে আদর্শ গ্যাসের শর্ত $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$ বসাইলে

$$dU = C_v d\theta$$

C_v-কে ধ্রুবক অনুমান করিয়া সমাকলনের সাহায্যে লিখিতে পারি

$$U = C_v\theta + U_0 \qquad \cdots \quad (4{\cdot}21)$$

আদর্শ গ্যাসের জন্য সমীকরণ (4·21) প্রযোজ্য, এখানে U_0 একটি ধ্রুবক। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যায় যে, প্রথম সূত্র কেবলমাত্র দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে আন্তর-শক্তির অন্তর বা পার্থক্য নির্দেশ করিতে পারে। কোন অবস্থাতে আন্তর-শক্তির পরম মান (absolute value of internal energy) কি হইবে, সেই সম্পর্কে প্রথম সূত্রে কোন উল্লেখ থাকে না। এই কারণেই সমীকরণ (4·21)-এ অনির্দিষ্ট ধ্রুবক (arbitrary constant) U_0 রহিয়াছে। অবস্থার সমীকরণ $PV=RT$ (T—আদর্শ গ্যাস-স্কেলে উষ্ণতা), এবং ঐ সঙ্গে সমীকরণ (4·21) একত্রে আদর্শ গ্যাসের সম্পূর্ণ সংজ্ঞা দেয়। আণবিক গতিতত্ত্বের সাহায্যে আদর্শ গ্যাসের আন্তর-শক্তির ঐ সমীকরণটিকে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। গ্যাস-অণুগুলির স্থিতিশক্তি ও গতিশক্তির যোগফলই হইবে গ্যাসের আন্তর-শক্তি। আদর্শ গ্যাসের অণুগুলির পরস্পরের মধ্যে কোন বল ক্রিয়া করে না, ফলে অণুগুলির গতিশক্তিই হইবে গ্যাসের মোট আন্তর-শক্তি। শক্তির সমবণ্টন সূত্র হইতে আমরা জানি যে, অণুগুলির গতিশক্তি কেবলমাত্র উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। এই কারণে আদর্শ গ্যাসের আন্তর-শক্তি কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক হইবে।

বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে অণুগুলির পরস্পরের মধ্যে বল ক্রিয়া করে। এক্ষেত্রে অণুগুলির গতিশক্তি গ্যাসের আন্তর-শক্তির অংশ মাত্র এবং এই কারণে গ্যাসের আন্তর-শক্তি কেবলমাত্র উষ্ণতার উপর নির্ভর করিবে না। ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ হইতেছে

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

আমরা দ্বিতীয় সূত্র হইতে পরে দেখিতে পাইব যে,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{a}{V^2}$$ [সমীকরণ 8·32 দ্রষ্টব্য]

সমীকরণ (4·18)-এর সাহায্যে ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের আন্তর-শক্তি লেখা যায়,

$$U=C_vT-\frac{a}{V}+U_0' \qquad (4·22)$$

এক্ষেত্রে U_0' একটি ধ্রুবক। ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাস (T_1, V_1) অবস্থা হইতে (T_2, V_2) অবস্থায় পরিবর্তিত হইলে উহার আন্তর-শক্তির তারতম্য হইবে

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

৪. **আদর্শ গ্যাসের জন্য C_p ও C_v-এর অন্তর** (Difference of C_p and C_v for a perfect gas)—সমীকরণ (4·17) হইতে দেখা যায়

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p$$

আদর্শ গ্যাসের জন্য $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0$। আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ হয় $PV = nRT$; n গ্রাম-অণুর জন্য। এক্ষেত্রে $\theta = T$ ধরিলে, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{P}$, এবং

$$C_p - C_v = nR \qquad \cdots \quad (4·23)$$

এক গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাস চিন্তা করিলে তন্ত্রের তাপগ্রাহিতা হইবে উহার আণব আপেক্ষিক তাপ (molar specific heat)। স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপকে c_p ও c_v লিখিলে

$$M(c_p - c_v) = R \qquad [\, M = \text{গ্যাসের আণব ভর} \,]$$

বিশেষভাবে উল্লেখ করা না থাকিলে, এই পুস্তকের সর্বত্র, 1 গ্রাম-অণু পরিমাণ বস্তু চিন্তা করা হইবে। সেই কারণে তাপগ্রাহিতা ও আণব আপেক্ষিক তাপকে পৃথক্‌ভাবে চিন্তা করিবার প্রয়োজন হইবে না, এবং

$$C_p - C_v = R \qquad \cdots \quad (4·24a)$$

সাধারণতঃ C_p ও C_v-কে তাপীয় এককে (calories/mole-degree) এবং R-কে কার্যের এককে (Joules/mole-degree) প্রকাশ করা হয়। সেক্ষেত্রে পরিবর্তিত সমীকরণ হইবে

$$J(C_p - C_v) = R \qquad \cdots \quad (4·24b)$$

J তাপের যান্ত্রিক-তুল্যাঙ্ককে বুঝায়। এই সমীকরণের সাহায্যে পরোক্ষ ভাবে J নির্ণয় করা যাইতে পারে। নিম্নে দেওয়া তালিকাটিতে কয়েকটি গ্যাসের ক্ষেত্রে C_p

ও C_v হইতে J-র মান হিসাব করা হইয়াছে। এখানে R = 8·317 Joules/mole-degree ধরা হইয়াছে।

সারণী 4·2 : বিভিন্ন গ্যাসের জন্য C_p ও C_v

গ্যাস	উষ্ণতা	C_p [cal/mole-degree]	C_v [cal/mole-degree]	সমীকরণ (4·24b) হইতে J [Joules/cal]	অন্যান্য পরীক্ষা হইতে J'র সর্বোত্তম মান
হাইড্রোজেন	15°C	6·832	4·846	4·188	
হিলিয়াম	−180°C	5·00	3·01	4·179	
অক্সিজেন	15°C	6·970	4·974	4·167	4·1858 Joules/cal
নাইট্রোজেন	15°C	6·940	4·943	4·165	
কার্বন ডাই-অক্সাইড	15°C	8·754	6·714	4·077	

তালিকাটির দিকে দৃষ্টি দিলে দেখা যায় যে, হাইড্রোজেনের জন্য (4·24*b*) মোটামুটিভাবে সঠিক সমীকরণ। অর্থাৎ হাইড্রোজেন গ্যাস আদর্শ গ্যাস না হইলেও প্রকৃতিগত দিক হইতে ইহাদের মধ্যে বিশেষ পার্থক্য নাই। হিলিয়ামের জন্য 15°C উষ্ণতায় আপেক্ষিক তাপ জানিতে পারিলে অনুমান করা যায়, এই পার্থক্য আরও কম হইবে। কার্বন ডাই-অক্সাইডের জন্য J-র মান খুবই কম দেখা যাইতেছে। ইহাকে কোনক্রমেই আদর্শ গ্যাস মনে করা উচিত হইবে না।

ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য $(\partial U/\partial V)_T = a/V^2$ [সমীকরণ 8·32] এবং অবস্থার সমীকরণ হইতে

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)}$$

$$\frac{(V-b)}{T\left[1 - \frac{2a(V-b)^2}{RV^3T}\right]}$$

সমীকরণ (4·17)-তে $\theta = T$ লিখিয়া এই মানগুলি বসাইলে

$$C_p - C_v = \frac{R}{\left[1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}\right]}$$

যেহেতু a ও b ধ্রুবক-দুটি উভয়েই অণুরাশি সেই কারণে,

$$C_p - C_v \simeq R + \frac{2a}{VT}$$

C_p ও C_v-কে তাপীয় এককে এবং R-কে কার্যের এককে প্রকাশ করিলে পরিবর্তিত সমীকরণ হইবে

$$J(C_p - C_v) = R + \frac{2a}{VT} \qquad \cdots \quad (4·25)$$

a ধনাত্মক রাশি বলিয়া $R/(C_p - C_v) < J$। এই কারণে সারণী (4·2)-তে পঞ্চম স্তম্ভে (column) J-র মান আকাঙ্ক্ষিত মানের চেয়ে কিছু কম। হাইড্রোজেনের জন্য J-র মান কিছু বেশী—ইহা C_p ও C_v নির্ণয়ে পরীক্ষার ত্রুটির জন্য সম্ভব হইতে পারে।

4. **রুদ্ধতাপ আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তনে আদর্শ গ্যাসের চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার পারস্পরিক সম্পর্ক** (Relations between temperature, pressure and volume of a perfect gas in quasi-static adiabatic change) :

মনে করি, C_p ও C_v যথাক্রমে স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে গ্যাসের আণব আপেক্ষিক তাপ (molar specific heats at constant pressure and constant volume)। সাম্যাবস্থায় গ্যাসের চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা (আদর্শ গ্যাস-স্কেলে) যথাক্রমে P, V, T। আলোচনার সুবিধার জন্য 1 গ্রাম-অণু পরিমাণ গ্যাস চিন্তা করা হইল।

প্রথম সূত্র অনুসারে অবস্থার অণু-পরিবর্তনে

$$\delta Q = dU + \delta W$$

আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তনে $\delta W = PdV$ এবং গ্যাসটিকে আদর্শ গ্যাস ধরা হইলে $dU = C_v dT$। সুতরাং আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের সমীকরণ হইবে

$$\delta Q = C_v dT + PdV$$

রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে

$$C_v dT + P dV = 0 \quad \cdots \quad (4\cdot26)$$

এক্ষণে আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ হইতেছে

$$PV = RT \quad \cdots \quad (4\cdot27a)$$

এবং এক্ষেত্রে, $C_p - C_v = R \quad \cdots \quad (4\cdot27b)$

সমীকরণ (4·26)-এর উভয় পক্ষকে T দ্বারা ভাগ করিয়া সমীকরণ (4·27a)-এর সাহায্যে লেখা যায়

$$C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

সমীকরণ (4·27b)-এর সাহায্যে,

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \qquad \left[\because \quad \frac{C_p}{C_v} = \gamma\right]$$

সমাকলের পর $TV^{\gamma-1} =$ ধ্রুবক $\quad \cdots \quad (4\cdot28a)$

এক্ষেত্রে γ-কে T ও V নিরপেক্ষ ধরা হইয়াছে। অবস্থার সমীকরণের সাহায্যে (4·28a)-কে T-বিমুক্ত অবস্থায় প্রকাশ করা যাইতে পারে,

$$\frac{PV}{R} V^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}$$

অথবা, $PV^{\gamma} =$ ধ্রুবক $\quad (4\cdot28b)$

আবার V-বিমুক্ত অবস্থায়,

$$\left(\frac{RT}{P}\right)^{\gamma} = R^{\gamma} P^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{ধ্রুবক}$$

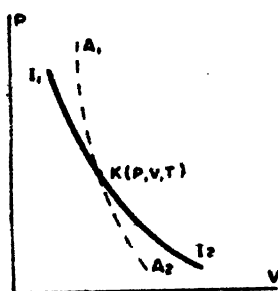
অথবা, $P^{1-\gamma} T^{\gamma} =$ ধ্রুবক

বা, $T P^{(1-\gamma)/\gamma} =$ ধ্রুবক $\quad (4\cdot28c)$

সমীকরণ (4·28a), (4·28b) ও (4·28c)-এর প্রত্যেকটিকে আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের সমীকরণ বলা হইবে। উপরের আলোচনায় γ-কে একটি ধ্রুবকরাশি হিসাবে বিবেচনা করা হইয়াছে। প্রকৃতপক্ষে C_p, C_v ও γ গ্যাসের আয়তন, চাপ ও উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। বাস্তব গ্যাসের জন্য সহজে রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে চলগুলির পারস্পরিক সম্পর্ক স্থাপন করা যায় না। একত্রে প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের প্রয়োগে ইহা সম্ভব হয়।

4·9. রুদ্ধতাপ পরিবর্তন সংক্রান্ত কয়েকটি আলোচনা (Discussion on adiabatic change) :

1. **সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ লেখদ্বয়ের নতি** (Slopes of isothermal and adiabatic curves)—আপাত-সাম্যীয় সমোষ্ণ অথবা রুদ্ধতাপীয় পদ্ধতিতে গ্যাসের আয়তন পরিবর্তনকে লেখ সাহায্যে নির্দেশ করা যাইতে পারে। ঐ লেখ-দুটিকে যথাক্রমে সমোষ্ণ লেখ এবং রুদ্ধতাপ লেখ বলা হইবে। লেখ-দুটি অঙ্কন করিবার সময় সাধারণতঃ আয়তন-কে ভুজ (abscissa) এবং চাপ-কে কোটি (ordinate) হিসাবে দেখানো হয়।

মনে করি $P-V$ তলে K একটি নির্দিষ্ট বিন্দু, ঐ বিন্দুতে গ্যাসের চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা যথাক্রমে P, V, T। চিত্র (4·9)-এ K-বিন্দুগামী I_1 I_2 ও A_1 A_2 যথাক্রমে গ্যাসের সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ লেখ। চিত্র হইতে দেখা যায় যে, সমোষ্ণ লেখ অপেক্ষা রুদ্ধতাপ লেখ অধিক মাত্রায় খাড়া (steeper)। গাণিতিক আলোচনায় ইহা যথাযথ বলিয়া প্রমাণিত হইবে।

চিত্র 4·9

$P-V$ তলে কোন লেখ অঙ্কন করিলে K-বিন্দুতে উহার নতি

$$=\left(\frac{dP}{dV}\right)_k$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে সমোষ্ণ পরিবর্তনে

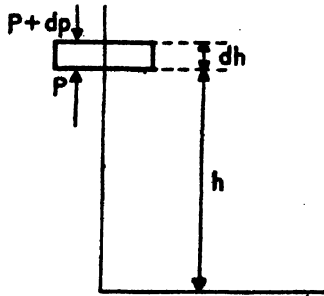
$$PV = \text{ধ্রুবক}, \quad \text{এবং} \quad \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$$

পক্ষান্তরে, রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে

$$PV^\gamma = \text{ধ্রুবক}, \text{এবং} \quad \frac{dP}{dV} = -\frac{\gamma P}{V}$$

গ্যাসের আণবিক গতিতত্ত্ব হইতে জানা যায় যে $\gamma > 1$, কাজেই একই বিন্দুতে সমোষ্ণ লেখ অপেক্ষা রুদ্ধতাপ লেখটির নতি বেশী হইবে। অন্যভাবে বলা যায় যে, রুদ্ধতাপ লেখ অধিক মাত্রায় খাড়া।

2. বায়ুমণ্ডলে উচ্চতা বৃদ্ধির সঙ্গে উষ্ণতা হ্রাসের সম্পর্ক (Dependence of temperature of atmosphere on height above sea level)—সূর্যের প্রখর তাপে ভূপৃষ্ঠ উত্তপ্ত হওয়ার ফলে তৎসংলগ্ন বায়ু উত্তপ্ত হইয়া হাল্কা হয়। ঐ উত্তপ্ত হাল্কা বায়ু ঊর্ধ্বমুখে নিম্নচাপ অঞ্চলে যায় এবং বায়ুর আয়তন প্রসারণ ঘটে। বায়ু তাপ কু-পরিবাহী বলিয়া এই প্রসারণকে রুদ্ধতাপ প্রসারণ মনে করা যাইতে পারে। সমীকরণ (4·28c)-এর সাহায্যে উচ্চতা বৃদ্ধির সঙ্গে উষ্ণতা পরিবর্তনের হার হিসাব করা সম্ভব হয়।

একক প্রস্থচ্ছেদের বায়ুস্তম্ভে dh বেধ (depth) বিশিষ্ট একটি পাত (slice) কল্পনা করা গেল। সমুদ্রপৃষ্ঠ হইতে ঐ পাতের তলদেশের উচ্চতা h।

চিত্র 4·10

পাতের তলদেশে ও উপরের পৃষ্ঠে বায়ুমণ্ডলের চাপ ধরা যাক, যথাক্রমে P ও $P+dP$ (চিত্র 4·10)। h হইতে $h+dh$ উচ্চতার মধ্যে বায়ুর গড় ঘনত্ব ρ হইলে,

$$dP = -g\rho\, dh \qquad \cdots \quad (4\cdot29)$$

উচ্চতা বৃদ্ধিতে বায়ুর চাপ হ্রাস পায় বুঝাইবার জন্য ঋণাত্মক চিহ্নটি ব্যবহৃত হইতেছে। পাতের অভ্যন্তরস্থিত বায়ুর ভর, $m = \rho dh$

একক্ষণে বায়ুকে আদর্শ গ্যাস চিন্তা করিলে

$$PV = \frac{m}{M}RT \qquad \left[M = \text{বায়ুর আণব ভর}\right]$$

অথবা
$$P = \frac{\rho RT}{M} \qquad \cdots \quad (4\cdot30)$$

সমীকরণ (4·30)-এর সাহায্যে (4·29)-কে লেখা যায়

$$dP = -\frac{gM}{R}\frac{Pdh}{T}$$

অথবা $$\frac{dP}{P} = -\frac{gM}{RT}dh \qquad \cdots \quad (4{\cdot}31)$$

রুদ্ধতাপ প্রসারণে বায়ুর (আদর্শ গ্যাসের) চাপ ও উষ্ণতার সম্পর্ক

$$\frac{T^\gamma}{P^{\gamma-1}} = C \text{ (ধ্রুবক) } [\text{ সমীকরণ } 4{\cdot}28c]$$

উভয়পক্ষে লগারিদম লইবার পর

$$\gamma \ln. T = (\gamma-1)\ln. P + \ln. C$$

$$\therefore \quad \gamma\frac{dT}{T} = (\gamma-1)\frac{dP}{P} \qquad \cdots \quad (4{\cdot}32)$$

সমীকরণ (4·32) ও (4·31)-কে একত্র করিয়া লিখিতে পারি

$$\frac{\gamma}{(\gamma-1)}\frac{dT}{T} = -\frac{gM}{RT}dh$$

অথবা $$\frac{dT}{dh} = -\frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{Mg}{R} \qquad \cdots \quad (4{\cdot}33)$$

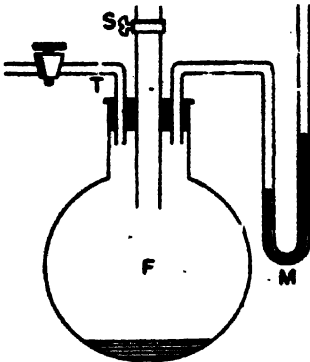
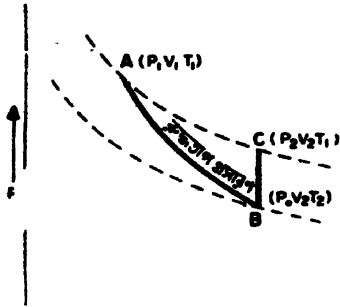
$\frac{dT}{dh}$-কে রুদ্ধতাপ অতিপতিত হার (adiabatic lapse rate) বলা হয়।

সমাকলনের সাহায্যে সমীকরণ (4·33) হইতে

$$T_0 - T = \frac{\gamma-1}{\gamma}\frac{Mgh}{R} \qquad \cdots \quad (4{\cdot}34)$$

T_0-ভূপৃষ্ঠে বায়ুর উষ্ণতা। বায়ুর জন্য $M = 28{\cdot}88$, $\gamma = 1{\cdot}40$ এবং $R = 8{\cdot}31 \times 10^7$ ergs/mole-*degree*, $g = 981$ cm/sce^2। সমীকরণ (4·33)-এ এই সকল মান বসাইলে পরে

$$\frac{dT}{dh} = -9{\cdot}74 \times 10^{-5} \text{ °C/cm} = -9{\cdot}74 \text{ °C/km}$$

৪. ক্লিমেণ্ট ও ডিসরমের পদ্ধতিতে বায়ুর দুই আপেক্ষিক তাপের অনুপাত নির্ণয়—(Determination of the ratio of two specific heats of air by Clement and Desorme's method)—ক্লিমেণ্ট ও ডিসরমের পরীক্ষার বন্দোবস্ত চিত্র (4·11)-তে দেখানো হইয়াছে। পুরু কাচের তৈয়ারী বৃহদায়তন একটি ফ্লাস্কের (F) মুখ মোটা রবারের ছিপি দ্বারা আটকানো। ঐ ছিপি ভেদ করিয়া অপেক্ষাকৃত মোটা একটি নল S ফ্লাস্কের অভ্যন্তরে খাড়াভাবে প্রবেশ করিয়াছে। ঐ নলটির বহির্ভাগে একটি বায়ুনিরুদ্ধ চাবি (stop cock) লাগানো আছে। বায়ুনিরুদ্ধ চাবিযুক্ত অন্য একটি পার্শ্ব নল T এবং ম্যানোমিটার M-এর একটি নল মোটা নলটির দুই পাশ দিয়া ফ্লাস্কের অভ্যন্তরে প্রবেশ করে। ম্যানোমিটারে সাধারণতঃ ঘন সালফিউরিক অ্যাসিড বা কোন তৈল ব্যবহার করা হইয়া থাকে।

চিত্র 4·11

চিত্র 4·12

পরীক্ষার প্রারম্ভিক পর্যায়ে T নলের চাবি খুলিয়া পাম্পের সাহায্যে ফ্লাস্কের ভিতরে কিছু পরিমাণ বায়ু প্রবেশ করানো হইবে। এই সময়ে ফ্লাস্কের ভিতরে বায়ুর চাপ (P_1) বায়ুমণ্ডলের চাপ (P_0) অপেক্ষা বেশী, এবং ধরা যাক, বায়ুর উষ্ণতা এই সময়ে T_1। ম্যানোমিটারের সাহায্যে ফ্লাস্কে বায়ুর চাপ স্থির করা গেল। এইবার S নলে চাবিটিকে কয়েক মুহূর্তের জন্য খুলিয়া (বায়ু নিষ্কাশনের সময় যে শব্দ হয় তাহা বন্ধ না হওয়া পর্যন্ত) পুনরায় বন্ধ করিয়া দেওয়া হইল। আয়তন প্রসারণের ফলে ফ্লাস্কের অভ্যন্তরে বায়ুর চাপ হ্রাস পাইয়া P_0 হইবে এবং ঐ সঙ্গে উহার উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। মনে করি প্রসারণের অব্যবহিত পরে বায়ুর উষ্ণতা T_2 ($T_2 < T_1$)। বায়ুর রুদ্ধতাপ প্রসারণকে চিত্র (4·12)-তে রুদ্ধতাপ লেখ

AB-র সাহায্যে বুঝানো হইয়াছে। রুদ্ধতাপ প্রসারণের অন্তিম অবস্থায় উহার স্থিতিমাপ (P_0, V_2, T_2)। কিছুক্ষণ অপেক্ষা করিবার পর ফ্লাস্কের ভিতরে বায়ুর উষ্ণতা পুনরায় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উষ্ণতা (T_1)-এর সমান হইবে এবং ইহার ফলে বায়ুর চাপ বৃদ্ধি পাইবে। পরিবর্তিত অবস্থায় বায়ুর স্থিতিমাপ (P_2, V_2, T_1)। বায়ুর এই পরিবর্তন BC লেখ দ্বারা বুঝানো হইয়াছে।

A ও B বিন্দুদ্বয় রুদ্ধতাপ লেখ AB-এর উপরিস্থিত বিন্দু বলিয়া **

$$P_1V_1^{\gamma} = P_0V_2^{\gamma}$$

অথবা $$\frac{P_1}{P_0} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} \qquad \cdots \quad (4\cdot35a)$$

C ও A একই সমোষ্ণ রেখার উপরিস্থিত দুইটি বিন্দু, সেই কারণে

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

অথবা $$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \qquad \cdots \quad (4\cdot35b)$$

সমীকরণ $(4\cdot35a)$ ও $(4\cdot35b)$-কে একত্র করিয়া লেখা যায়

$$\frac{P_1}{P_0} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\gamma}$$

অথবা $$\gamma = \frac{\ln.\ P_1 - \ln.\ P_0}{\ln.\ P_1 - \ln.\ P_2} \qquad \cdots \quad (4\cdot36)$$

ফ্লাস্কের অভ্যন্তরে বায়ু প্রবেশ করিবার পর ম্যানোমিটারের দুই নলে তরলের উচ্চতার পার্থক্য h_1 এবং প্রসারণের পরে ফ্লাস্কের বায়ু পুনরায় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উষ্ণতায় ফিরিয়া আসিবার পরে ঐ পার্থক্য h_2 হইলে

$$P_1 = (H_0 + h_1)dg \text{ এবং } P_2 = (H_0 + h_2)dg$$

বায়ুমণ্ডলের চাপ P_0-কে H_0 উচ্চতা বিশিষ্ট তরল (ম্যানোমিটারে ব্যবহৃত) স্তম্ভের চাপের সমান ধরা হইয়াছে, ঐ তরলের ঘনত্ব হইল d। সাধারণতঃ h_1 ও h_2 উভয়েই H_0 অপেক্ষা অনেক কম (সালফিউরিক অ্যাসিড ব্যবহারে $H_0 \simeq 1200$ cm ; কিন্তু h_1 ও h_2 কয়েক সেন্টিমিটার মাত্র), এবং সেই জন্য

$$\ln.\ P_1 - \ln.\ P_0 = \ln.\frac{P_1}{P_0} = \ln.\left(1 + \frac{h_1}{H_0}\right) \simeq \frac{h_1}{H_0} \qquad \cdots \quad (4\cdot37)$$

** আলোচনায় V_2 ফ্লাস্কের আয়তন। B অথবা C অবস্থায় যে পরিমাণ বায়ু ফ্লাস্কে আছে তাহার আয়তন, প্রাথমিক চাপ ও উষ্ণতায় V_1 ধরা হইয়াছে।

$\frac{h}{H_0} \ll 1$ বলিয়া (h/H_0)-র উচ্চ ঘাতসম্পন্ন পদগুলিকে বাদ দেওয়া হইয়াছে ঐ একই কারণে

$$\ln.P_1 - \ln.P_2 = \ln.\left[\left(1+\frac{h_1}{H_0}\right) \div \left(1+\frac{h_2}{H_0}\right)\right]$$

$$= \ln.\left[1+\frac{h_1 - h_2}{H_0}\right]$$

$$= \frac{h_1 - h_2}{H_0} \qquad (4{\cdot}38)$$

$$\gamma = \frac{\ln.P_1 - \ln.P_0}{\ln.P_1 - \ln.P_2} = \frac{h_1/H_0}{(h_1 - h_2)/H_0}$$

$$= \frac{h_1}{h_1 - h_2} \qquad (4{\cdot}39)$$

ম্যানোমিটার হইতে প্রত্যক্ষভাবে h_1 ও h_2-কে জানা যায়, এবং সেই কারণে সমীকরণ (4·39)-এর সাহায্যে সহজেই γ নির্ণয় করা সম্ভব। চাবিটি খুলিয়া বায়ু প্রসারণের পর ফ্লাস্কের ভিতরে কিছুক্ষণের মধ্যে বায়ু স্থির অবস্থায় আসে না। ঠিক কোন্ অবস্থায় চাবিটিকে পুনরায় বন্ধ করিতে হইবে তাহা স্থির করা একটি দুরূহ সমস্যা। ক্লিমেণ্ট ও ডিসরমের পরীক্ষা ব্যবস্থায় ইহা একটি ত্রুটি। এই পরীক্ষাতে প্রথম পরিবর্তনটি রুদ্ধতাপ ও আপাত-সাম্যীয় উপায়ে হইবে ধরা হইয়াছে, কিন্তু চাপ বৈষম্য সসীম বলিয়া পদ্ধতিটি আসলে আপাত-সাম্যীয় নয় এবং ঐ কারণে PV^γ = ধ্রুবক—এই সমীকরণটিকে এখানে সঠিকভাবে প্রয়োগ করা যায় না। চাপ বৈষম্য খুব কম হইলে তবে ঐ সমীকরণটি শুদ্ধ হইবে, কিন্তু সেক্ষেত্রে পরীক্ষার ত্রুটি বেশী হইবার সম্ভাবনা থাকে।

4·10. এন্‌থ্যাল্‌পি বা মোট তাপ (Enthalpy or Total Heat) :

অধিকাংশ রাসায়নিক ও ভৌত পরিবর্তন স্থির চাপে অনুষ্ঠিত হইয়া থাকে। তন্ত্রের আয়তন বৃদ্ধি-জনিত কার্য $\delta W = PdV$, এবং এই সময়ে তন্ত্র আয়তন বৃদ্ধি ব্যতীত অন্য কোন প্রকার কার্য না করিলে, প্রথম সূত্র অনুসারে তাপ-বিনিময় হইবে

$$\delta Q_p = dU_p + PdV$$

অর্থাৎ স্থির চাপে কেবলমাত্র আয়তন পরিবর্তনের জন্য তন্ত্র যে তাপ বিনিময় করে উহা তন্ত্রের আন্তর-শক্তির পরিবর্তন ও আয়তন বৃদ্ধি-জনিত কার্যের যোগফলের সমান। পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, তন্ত্র এক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য সাম্যাবস্থায় কি ভাবে বা কোন্ পথে পরিবর্তিত হইয়াছে তাহার উপর তন্ত্রের তাপ-বিনিময় নির্ভর করে। অর্থাৎ δQ সম্পূর্ণ অবকল নয় অথবা ইহা তাপগতীয় কোন অপেক্ষকের পরিবর্তন নির্দেশ করে না। কিন্তু উপরের আলোচনা হইতে আমরা দেখি যে, স্থির চাপে কেবলমাত্র আয়তন বৃদ্ধির কারণে তাপ-বিনিময় সম্পূর্ণ অবকল হিসাবে লেখা সম্ভব। এজন্য প্রথমে নতুন একটি তাপগতীয় অপেক্ষক (সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের একটি ধর্ম) এন্থ্যাল্পি বা মোট তাপের সংজ্ঞা দেওয়া যাক।

এন্থ্যাল্পি বা মোট তাপ $H = U + PV$

এবং $$dH_p = dU_p + PdV = \delta Q_p$$

U, P, V, যেহেতু সাম্যাবস্থার জন্য নির্দিষ্ট সেই কারণে এন্থ্যাল্পি সাম্যাবস্থার একটি ধর্ম। সাম্যাবস্থা পরিবর্তনে এন্থ্যাল্পির পরিবর্তন হয়। বিভিন্ন পরিবর্তনের পরে তন্ত্র প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিলে

$$\oint dH = 0$$

আন্তর-শক্তি নির্দিষ্টভাবে জানা সম্ভব নয়—ঐ একই কারণে নির্দিষ্ট ভাবে এন্থ্যাল্পি জানাও সম্ভব হইবে না। কেবলমাত্র দুইটি অবস্থার মধ্যে এন্থ্যাল্পির পরিবর্তন হিসাব করিতে পারি। চাপ ও আয়তনের গুণফলকে শক্তির এককে প্রকাশ করা হয় এবং ঐ শক্তিকে বাহ্যিক শক্তি (external energy) বলা হয়। আন্তর-শক্তির সহিত এই শক্তি যোগ করিলে মোট শক্তি (পূর্ণ তাপ বা মোট তাপ) পাওয়া যায়। স্থির চাপে কেবলমাত্র তন্ত্রের আয়তন পরিবর্তন ঘটিলে উহার মোট তাপের পরিবর্তন শোষিত বা বর্জিত তাপের সমান।

প্রশ্নমালা

1. প্রথম সূত্রের তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর। দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে রুদ্ধতাপীয় পরিবর্তনে নির্দিষ্ট পরিমাণ কার্যের প্রয়োজন ধরিয়া লইয়া প্রথম সূত্রের গাণিতিক প্রমাণ দাও।

2. প্রথম সূত্রকে বিবৃত কর। প্রথম সূত্রের সাহায্যে প্রমাণ কর যে, বিশ্বের মোট আন্তর-শক্তি অপরিবর্তনীয়।

3. প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি বলিতে কি বুঝ? প্রথম সূত্রের সাহায্যে প্রমাণ কর যে, এই ধরনের অবিরাম গতি বাস্তবে কখনই সম্ভব নয়।

4. গ্যাসের মুক্ত প্রসারণ সংক্রান্ত জুলের পরীক্ষার বর্ণনা দাও। জুলের পরীক্ষার সিদ্ধান্ত কি? বাস্তব গ্যাসের পক্ষে জুলের পরীক্ষার ঐ সিদ্ধান্ত সঠিক কি? বিচ্যুতির কারণ সম্পর্কে তোমার মতামত দাও।

5. প্রথম সূত্র হইতে কিভাবে আন্তর-শক্তির সংজ্ঞা দেওয়া যায়? কোন অবস্থাতেই আন্তর-শক্তির পরম মান জানা সম্ভব কি? সমোষ্ণ প্রসারণে আদর্শ গ্যাসের আন্তর-শক্তির পরিবর্তন হিসাব কর। ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য এই পরিবর্তন কত?

6. প্রমাণ কর যে,

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

আদর্শ গ্যাসের জন্য এই অন্তর কি হইবে? দেখাও যে, ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য

$$C_p - C_v \simeq R + \frac{2a}{VT}$$

7. প্রমাণ কর যে,

$$C_v = C_p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

8. আপাত-সাম্যীয় রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে আদর্শ গ্যাসের প্রারম্ভিক ও অন্তিম আয়তন, চাপ ও উষ্ণতার মধ্যে সম্পর্ক নির্ণয় কর। ক্লিমেণ্ট ও ডিসরমের পদ্ধতিতে γ নির্ণয়ের জন্য পরীক্ষার বর্ণনা দাও।

9. পারমাণবিক বিস্ফোরণের অব্যবহিত পরে অগ্নিগোলকের ব্যাসার্ধ 100 metres এবং ঐ সময়ে উহার উষ্ণতা 100,000° A। অগ্নিগোলকের ব্যাসার্ধ বৃদ্ধি পাইয়া 1000 metres হইবার পর উহার উষ্ণতা কত হইবে?

10. একটি মোটর চাকার নল (টিউব) বায়ুপূর্ণ এবং ঐ বায়ুর উষ্ণতা ও চাপ যথাক্রমে 27°C ও 2 অ্যাটমস্‌ফিয়ার। নলটি কোন কারণে ফাটিয়া গেলে বায়ুর উষ্ণতা কি পরিমাণে হ্রাস পাইবে?

11. বায়ুকে সম্পূর্ণরূপে শুষ্ক ধরিয়া লইয়া উচ্চতার সঙ্গে বায়ুমণ্ডলের উষ্ণতার তারতম্য স্থির কর।

বায়ুর জন্য: $\gamma = 1{\cdot}4$, আণব ভর $= 28{\cdot}9$, এবং $R = 8{\cdot}3$ Joules/mole-degree।

12. এন্‌থ্যাল্‌পি বা মোট তাপ বলিতে কি বুঝ? ইহার গুরুত্ব ব্যাখ্যা কর। এন্‌থ্যাল্‌পির পরম মান স্থির করা সম্ভব কি?

পঞ্চম পরিচ্ছেদ

উৎক্রমনীয় ও অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন

(Reversible and irreversible changes)

5·1. উৎক্রমনীয় পরিবর্তন ও উৎক্রমনীয় পথ (Reversible change and Reversible path) :

পূর্বেই আলোচনা করা হইয়াছে যে, তন্ত্রের বিভিন্ন অংশের মধ্যে এবং তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে অসম বল অথবা উষ্ণতার তারতম্য না থাকিলে এবং তন্ত্রে কোন প্রকার রাসায়নিক বিক্রিয়া না ঘটিলে উহার অবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না। এই অবস্থাকে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা বলা হয়। পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উষ্ণতা এবং তন্ত্রের উপর প্রযুক্ত বল পৃথক্-ভাবে অথবা একত্রে পরিবর্তিত হইলে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হয়। দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে পরিবর্তনের সময়ে তন্ত্র সাধারণভাবে সাম্যাবস্থায় থাকে না। প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা হইতে অন্তিম সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইবার সময়ে তন্ত্র যদি ধীর গতিতে এমনভাবে পরিবর্তিত হইতে থাকে যে, অন্তর্বর্তী প্রতিটি অবস্থাতেই তন্ত্রে কার্যতঃ সাম্যাবস্থা বর্তমান তবে ঐ পরিবর্তনকে আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন (quasi-static change) বলা হইবে। কোন সসীম পরিবর্তন পর্যায়ক্রমে অসংখ্য অণু-পরিবর্তনের সাহায্যে অনুষ্ঠিত হইলে তবেই ঐ পরিবর্তনকে আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন বলা যাইতে পারে। তাপগতীয় তন্ত্রে অণু-পরিবর্তনের জন্য তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে উষ্ণতার পার্থক্য এবং উহাদের মধ্যে অপ্রশমিত বল (unbalanced force) অণু পরিমাণ হওয়া প্রয়োজন। উষ্ণতার পার্থক্য অথবা অপ্রশমিত বল সসীম বা finite হইলে দ্রুত গতিতে তন্ত্র নূতন সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইবে। এইভাবে অবস্থা পরিবর্তনে কেবলমাত্র প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থাই তন্ত্রের সাম্যাবস্থা হইবে—অন্তর্বর্তীকালে তন্ত্র কখনই সাম্যাবস্থায় থাকিবে না। তন্ত্রের অবস্থার পরিবর্তন এইভাবে ঘটিলে ঐ পরিবর্তনকে আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন বলা যায় না (non-quasi-static change)। বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে, কেবলমাত্র ধীর গতিতে কোন পরিবর্তন হইলেই সেই পরিবর্তনকে আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন বলিতে পারি না। এমনও হইতে পারে যে, পরিবর্তন শুরু হওয়ার

পর শেষ না হওয়া পর্যন্ত অন্তর্বর্তী সময়ে তন্ত্রে কখনই সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয় নাই কিন্তু তৎসত্ত্বেও সমস্ত পরিবর্তন ধীরগতিতে অগ্রসর হইয়াছে। অন্তর্বর্তী সময়ে অসংখ্যবার সাম্যাবস্থার সৃষ্টি না হইলে পরিবর্তন যতই ধীর গতিতে হউক না কেন সেই পরিবর্তনকে আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন বলা হইবে না।

আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তনের সময় তন্ত্রে যদি ঘর্ষণ, সান্দ্রতা, স্থিতিস্থাপকতার অভাব (inelasticity), বিদ্যুৎ পরিবাহীর রোধ, চৌম্বক-শৈথিল্য (magnetic hysteresis) ইত্যাদি শক্তিক্ষয়ী কারণগুলি অনুপস্থিত থাকে তবে ঐ পরিবর্তনকে উৎক্রমনীয় পরিবর্তন (reversible change) বলা হয়। উৎক্রমনীয় পরিবর্তন মাত্রই আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন, কিন্তু আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন মাত্রেই উৎক্রমনীয় পরিবর্তন নয়। উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে এক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য সাম্যাবস্থায় পরিবর্তনের সময় তন্ত্রের অন্তর্বর্তী সাম্যাবস্থা নির্দিষ্ট ভাবে জানা সম্ভব। এই কারণে উৎক্রমনীয় পরিবর্তনকে সূচক চিত্রের সাহায্যে বুঝানো যাইতে পারে। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সময় প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থার মধ্যে সংযোগকারী যে লেখটি অঙ্কিত হয় তাহাকে উৎক্রমনীয় পথ (reversible path) বলা হয়। তন্ত্র কিভাবে পরিবর্তিত হইয়াছে জানা থাকিলে তবেই উৎক্রমনীয় পথটি জানা যায়। উৎক্রমনীয় পথের প্রতিটি বিন্দু তন্ত্রের অন্তর্বর্তী সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে।

মনে করি, পিস্টনের সাহায্যে একটি স্তম্ভকের মধ্যে কিছু পরিমাণ গ্যাস আটকানো আছে। একটি তাপীয় উৎসের উপর স্তম্ভকটিকে বসাইয়া আপাত-সাম্যীয় সমোষ্ণ পদ্ধতিতে ঐ গ্যাসের আয়তন পরিবর্তন করা হইল। সূচক চিত্রের সাহায্যে বলা যায় যে, গ্যাস আপাত-সাম্যীয় সমোষ্ণ পথে i-বিন্দু হইতে f-বিন্দুতে গিয়া পৌঁছিয়াছে। অনুমান করা হইল যে, পিস্টনটি চলাচল করিবার সময় স্তম্ভকগাত্রে ঘর্ষণ-বলের দরুন কার্য করিতে হয়। ইহার ফলে স্তম্ভকগাত্রে ও পিস্টনে তাপ সৃষ্টি হয়।

(i) প্রসারণের সময় গ্যাস উৎস হইতে $Q=(W+h)$ পরিমাণ তাপ-গ্রহণ করিয়া পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উপর W পরিমাণ কার্য করিবে এবং ঘর্ষণ-বলের কারণে h তাপ সৃষ্টি হইবে।

(ii) এই পরিবর্তনের পরে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম $(W+h)$ কার্য করিলে, ঘর্ষণ-বলের কারণে h পরিমাণ শক্তি স্তম্ভক ও পিস্টনগাত্রে তাপ-সৃষ্টিতে ব্যয়িত হইবে এবং গ্যাসের উপর W কার্য করা হইবে। সমোষ্ণ

পরিবর্তনের ক্ষেত্রে W পরিমাণ তাপ উৎসে নিক্ষিপ্ত হইবে এবং গ্যাস পূর্বের অবস্থায় ফিরিয়া আসিবে।

ঘর্ষণ-বল অনুপস্থিতিতে $h=0$ হইবে এবং এই আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তনকে তখন উৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলিব। দেখা গেল, উৎক্রমনীয় পথের এক বিন্দু হইতে অন্য বিন্দুতে তন্ত্রকে লইয়া যাইতে তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে যে সকল পরিবর্তন হয় বিপরীত ক্রমে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে ও তন্ত্রে ঐ একই পরিবর্তন সৃষ্টি করিতে পারিলে তন্ত্র একই পথে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসে। এই কারণে বলিতে পারি যে, উৎক্রমনীয় পথে i-অবস্থা হইতে f-অবস্থাতে পরিবর্তিত হওয়ার পর বিপরীত পরিক্রমায় একই পথে i-অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের ও তন্ত্রের পরিবর্তন-গুলি একই সাথে প্রশমিত হইয়া থাকে। অন্য ভাবে বলা যায় যে, যে পরিবর্তনের পর পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোনপ্রকার পরিবর্তন না রাখিয়াই তন্ত্রকে পূর্বের অবস্থায় ফিরাইয়া আনা সম্ভব সেই পরিবর্তনই উৎক্রমনীয় পরিবর্তন।

উৎক্রমনীয় পথে পরিবর্তনের বিভিন্ন পর্যায়ে তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে যে সকল পরিবর্তন হয় তন্ত্রকে ঐ একই উৎক্রমনীয় পথে ফিরাইয়া আনিবার সময় তাহাদের প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে ঐ একই পরিবর্তন (সমপরিমাণ) হইবে—তবে বিপরীত দিকে। মনে করা যাক যে, কোন তন্ত্র $(n-1)$ সংখ্যক সাম্যাবস্থা অতিক্রম করিবার পর প্রারম্ভিক অবস্থা হইতে অন্তিম অবস্থায় গিয়া পৌঁছিয়াছে। এই পরিবর্তনের সময়, কোন প্রকার শক্তিক্ষয়ী উপাদান বা কারণের অনুপস্থিতিতে, প্রথম, দ্বিতীয়, $\cdots(n-1)$-তম ও n-তম পর্যায়ে তন্ত্র যথাক্রমে $\delta W_1, \delta W_2 \cdots \delta W_{n-1}, \delta W_n$ কার্য করিয়াছে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উপর এই কার্য করা হইবে। সমোষ্ণ পরিবর্তন চিন্তা করিলে একটি তাপীয় উৎস হইতে তন্ত্র এই সময়ে যথাক্রমে $\delta Q_1, \delta Q_2 \cdots \delta Q_{n-1}, \delta Q_n$ তাপ গ্রহণ করিবে। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পর তন্ত্রকে ঐ একই উৎক্রমনীয় পথে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনিবার সময় বিপরীতক্রমে প্রথম, দ্বিতীয় $\cdots$ $(n-1)$-তম ও n-তম পর্যায়ে তন্ত্রের উপর যথাক্রমে $\delta W_n, \delta W_{n-1}, \cdots, \delta W_2$ ও δW_1 কার্য করিতে হইবে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যম তন্ত্রের উপর এই কার্য করিবে। সমোষ্ণ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে বিভিন্ন পর্যায়ে তন্ত্র যথাক্রমে $\delta Q_n, \delta Q_{n-1}, \cdots \delta Q_2$ ও δQ_1 পরিমাণ তাপ তাপীয় উৎসে বর্জন করিবে। অর্থাৎ কোন পরিবর্তনের প্রত্যেকটি অংশ উৎক্রমনীয় হইলে তবেই সামগ্রিক ভাবে ঐ পরিবর্তনকে উৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলা হইবে।

5·2. অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন ও অনুৎক্রমনীয় পথ (Irreversible change and irreversible path) :

তন্ত্র এক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইবার পরে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন না রাখিয়া কোনক্রমেই যদি উহাকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা সম্ভব না হয় তবে সেই পরিবর্তনকে অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন (irreversible change) বলা হইবে। পূর্বেই বলা হইয়াছে যে, তন্ত্রে কোন পরিবর্তন সৃষ্টি করিতে গেলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমেও কিছু না কিছু পরিবর্তন হইবে। এই দুই পরিবর্তনকে যদি প্রশমিত করা সম্ভব হয় তবেই তন্ত্রের পরিবর্তনকে আমরা উৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলিব। তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যম উভয়ের পরিবর্তনকে প্রশমিত করা সম্ভব না হইলে ঐ পরিবর্তন অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলিয়া বিবেচিত হইবে। যদি পরিবর্তনের সময় উৎক্রমনীয়তার সর্তগুলি পালন করা না হয় তবে পরিবর্তনের শেষে তন্ত্রকে যে কোন উপায়েই প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা হোক না কেন পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে মোট পরিবর্তন কিছু পরিমাণে থাকিয়াই যাইবে। তাই যদি (i) তন্ত্রের পরিবর্তন আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত না হয় (non-quasi-static change), অথবা (ii) তন্ত্রের পরিবর্তন আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হওয়া সত্ত্বেও যদি এক বা একাধিক শক্তিক্ষয়ী কারণ বর্তমান থাকে তবে ঐ পরিবর্তন অবশ্যই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন হইবে।

তন্ত্রের কোন উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের জন্য সূচক চিত্রে প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থার মধ্যে একটি পথ নির্দিষ্ট করা যাইবে। ঐ পথের বিভিন্ন বিন্দু উৎক্রমনীয় পরিবর্তন চলাকালে তন্ত্রের সম্ভাব্য সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে। ইহাকেই আমরা উৎক্রমনীয় পথ বলিয়াছি। দেখা গিয়াছে যে, উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পর ঐ একই পথে তন্ত্রকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা যায় এবং সেই কারণে বলিতে পারি যে, উৎক্রমনীয় পথের পরিবর্তন মাত্রই প্রত্যাবর্তনীয় বা প্রশমনযোগ্য পরিবর্তন (change represented by a reversible path is also reversible)। পক্ষান্তরে যে কাল্পনিক পথে তন্ত্রের পরিবর্তন হইলে তন্ত্রকে পুনরায় ঐ পথে ফিরানো সম্ভব হয় না অথবা সম্ভব হইলেও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন না কোন পরিবর্তন থাকিয়াই যায় সেই পথকে অনুৎক্রমনীয় পথ বলিব। কাল্পনিক পথ বলিবার অর্থ এই যে—পরিবর্তন কালে তন্ত্র যেহেতু সাধারণতঃ সাম্যাবস্থায় থাকে না (non-

equilibrium states) সেই কারণে এক্ষেত্রে কোন সঠিক পথ নির্দেশ করা সম্ভব নয়। এই পুস্তকে অনুৎক্রমনীয় পথ ভাঙ্গা রেখার সাহায্যে দেখানো হইয়াছে। অনুৎক্রমনীয় পথের পরিবর্তন মাত্রই অপ্রত্যাবর্তনীয় কিনা সহজেই সেই প্রশ্নের মীমাংসা করা সম্ভব নয়। কারণ এই জন্য তন্ত্রকে ফিরাইবার প্রত্যেকটি সম্ভাবনাকে পৃথক্‌ভাবে বিচার করিতে হইবে। প্রকৃতপক্ষে এই প্রশ্নের মীমাংসা হইতেই দ্বিতীয় সূত্রের উদ্ভব হইয়াছে। আমাদের সামগ্রিক অভিজ্ঞতা হইতে দেখি যে, অনুৎক্রমনীয় পথে পরিবর্তন মাত্রই অপ্রত্যাবর্তনীয় পরিবর্তন (change produced in an irreversible path is also irreversible)। ষষ্ঠ পরিচ্ছেদে দ্বিতীয় সূত্রের আলোচনায় 'অনুৎক্রমনীয়তা ও দ্বিতীয় সূত্র' শিরোনামায় একটি অনুচ্ছেদ যোগ করা হইয়াছে (6·5 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)। সেখানে এই সম্পর্কে বিশেষভাবে আলোচনা করা হইবে।

5·3. উৎক্রমনীয়তা আদর্শ ও প্রান্তিক মনন মাত্র

(Reversibility is an ideal and limiting concept)।

উৎক্রমনীয় ও অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন সম্পর্কে উপরের অনুচ্ছেদ-দুইটিতে সাধারণভাবে আলোচনা করা হইয়াছে। কোন উদাহরণের সাহায্যে আলোচনা করিলে উৎক্রমনীয়তা ও অনুৎক্রমনীয়তা বিষয়ে একটি সুস্পষ্ট ধারণা হইতে পারে। এই জন্য রাসায়নিক তন্ত্রকে আমরা উদাহরণ হিসাবে গ্রহণ করিতেছি। একটি আদর্শ পরীক্ষার পরিকল্পনা করা যাক।

মনে করি, কোন স্তম্ভকের ভিতরে কিছু পরিমাণে গ্যাস পিস্টনের উপর ভর (m) চাপাইয়া আটকানো আছে। পিস্টনের প্রস্থচ্ছেদ α হইলে সাম্যাবস্থায় গ্যাসের চাপ হইবে $P = mg/\alpha$। পিস্টনটি চলাচল করিবার সময় স্তম্ভকের দেওয়ালে ঘর্ষণ-বল প্রয়োগ করে না বলিয়া অনুমান করা হইল। গ্যাস-ভর্তি স্তম্ভকটিকে একটি তাপীয় উৎসের উপর বসানো হইয়াছে। তাপীয় উৎসটির তাপগ্রাহিতা অসীম বা infinite, এবং ঐ কারণে স্তম্ভকের সহিত তাপ-বিনিময়ে উৎসের উষ্ণতার কোন তারতম্য হয় না। সমোষ্ণ পদ্ধতিতে গ্যাসের সাম্যাবস্থা (P_1, V_1, θ) হইতে (P_2, V_2, θ)-তে পরিবর্তন করা হইবে। বিভিন্ন উপায়ে এই পরিবর্তন সম্ভব।

প্রথমে মনে করি পিস্টনের উপর ভর m_1-এর পরিবর্তে m_2 করা হইল $(m_2 < m_1)$। ইহার ফলে পিস্টনের উপর প্রযুক্ত চাপ (সাম্যাবস্থায় গ্যাসের চাপ) $P_1 = m_1 g/\alpha$ হ্রাস পাইয়া $P_2 = m_2 g/\alpha$ হইবে। গ্যাসের

আয়তন বৃদ্ধি পাইয়া V_1-এর স্থলে V_2 হইবে। এই সময়ে গ্যাস যে পরিমাণ কার্য করে তাহা হইবে

$$W_1 = \frac{m_2 g}{\alpha}(V_2 - V_1) = P_2(V_2 - V_1)$$

গ্যাস তাপীয় উৎস হইতে সম পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিবে এবং ইহারই ফলে উহার উষ্ণতা স্থির থাকে।

পিস্টনের উপর ভর m_2-এর পরিবর্তে পুনরায় m_1 করিলে গ্যাসের আয়তন V_2 হইতে সঙ্কুচিত হইয়া V_1 হইবে। এই সময়ে গ্যাসের উপর যে কার্য করা হইবে তাহা হইতেছে

$$W_2 = \frac{m_1 g}{\alpha}(V_1 - V_2) = -P_1(V_2 - V_1)$$

গ্যাসের উপর কার্য করা হইতেছে বলিয়া ইহা একটি ঋণাত্মক রাশি। উষ্ণতা স্থির রাখিবার প্রয়োজনে গ্যাস এই সময়ে $Q_2 = W_2$ পরিমাণ তাপ তাপীয় উৎসে বর্জন করিবে।

$P_2 < P_1$ এবং সেই কারণে $W_2 > W_1$ হইবে। এই আবর্তনে (cyclic change) গ্যাসের উপর মোট কার্য হইবে

$$\Delta W = (P_1 - P_2)(V_2 - V_1) \qquad \cdots \quad (5{\cdot}1)$$

গ্যাস পূর্বের অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিয়াছে, সুতরাং গ্যাসের উপর এই বাড়তি কার্যের ফলে অন্যত্র অবশ্যই কিছু পরিবর্তন সৃষ্টি হইবে। এই পরিবর্তনের সময় গ্যাস কেবলমাত্র বাহিরে তাপীয় উৎসের সঙ্গে তাপ বিনিময় করিতে পারে। সেই কারণে গ্যাস তাপীয় উৎসে $\Delta Q = \Delta W$ তাপ বর্জন করিবে। অতএব পিস্টনের উপর ভর একবার মাত্র পরিবর্তন করিয়া যে পথে গ্যাসের সাম্যাবস্থার পরিবর্তন সম্ভব সেই পথকে আমরা উৎক্রমনীয় পথ বলিতে পারি না। লক্ষ্য করা যায় যে, গ্যাস পূর্বের অবস্থায় ফিরিয়া আসিয়াছে বটে কিন্তু যে পথে তন্ত্রের পরিবর্তন হইয়াছে ঠিক সেই পথেই উহাকে ফিরাইয়া আনা সম্ভব হয় নাই।

একই পরিবর্তনের জন্য অন্য একটি বিকল্প পদ্ধতি চিন্তা করা যাক। প্রথমে পিস্টনের উপর ভর হ্রাস করিয়া $(m_1 + m_2)/2$ করা হইল। ইহার ফলে গ্যাসের আয়তন হইবে $V\ (V_1 < V < V_2)$। পরে ভর m_2 করা

হইলে গ্যাসের আয়তন V_2 হইবে। এই দুই পর্যায়ে গ্যাস মোট যে কার্য করে তাহা হয়

$$W' = \frac{P_1+P_2}{2}(V-V_1)+P_2(V_2-V)$$

পরে পিস্টনের উপর পর্যায়ক্রমে $\frac{m_1+m_2}{2}$ ও m_1 ভর রাখিলে গ্যাসের আয়তন প্রথমে V ও পরে V_1 হইবে। স্তম্ভকের অভ্যন্তরে গ্যাসকে এইভাবে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনিবার সময় উহার উপর যে কার্য করিতে হয় তাহা হইবে

$$W'' = \frac{P_1+P_2}{2}(V-V_2)+P_1(V_1-V)$$

$$= -\frac{P_1+P_2}{2}(V_2-V)-P_1(V-V_1)$$

গ্যাসের উপর কার্য করা হইতেছে বলিয়া ইহা একটি ঋণাত্মক রাশি।

এই আবর্তনে গ্যাসের উপর মোট কার্য হইবে

$$\Delta W = \tfrac{1}{2}(P_1-P_2)(V_2-V_1) \qquad \cdots \quad (5\cdot2)$$

এবং এই সময়ে গ্যাস তাপীয় উৎসে সম পরিমাণ তাপ বর্জন করিবে। একই কারণে এই পরিবর্তনও উৎক্রমনীয় পরিবর্তন নয়। হিসাব করিয়া দেখানো যায় যে, n-পর্যায়ে পিস্টনের উপর প্রতিবার $\delta m = \frac{m_1-m_2}{n}$ পরিমাণ ভর হ্রাস করিয়া আয়তন V_2 হইবার পরে পুনরায় পিস্টনের উপর ভর একই হারে বৃদ্ধি করিয়া n-পর্যায়ের পর উহাকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনিলে আবর্তনে গ্যাসের উপর মোট কার্য হইবে

$$\Delta W = \frac{1}{n}(P_1-P_2)(V_2-V_1) \qquad \cdots \quad (5\cdot3)$$

দেখা গেল, এই পরিবর্তনও অনুৎক্রমনীয় পথে অনুষ্ঠিত হইয়াছে। কেবলমাত্র এই আবর্তনে গ্যাসের উপর যে কার্য করা হয় এবং গ্যাস তাপীয় উৎসে যে তাপ বর্জন করে, তাহার পরিমাণ হ্রাস পাইয়াছে। বলা যাইতে পারে যে, কোন সসীম পরিবর্তনের জন্য পর্যায়ক্রম (number of steps) বৃদ্ধি করিলে অনুৎক্রমনীয়তা হ্রাস পায়। প্রান্তিক সীমায় $n \to \infty$ হইলে $\Delta W \to 0$ হইবে। এই উপায়ে পরিবর্তনের পর গ্যাস প্রারম্ভিক অবস্থায়

ফিরিয়া আসিবে এবং পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন থাকিবে না [$\Delta Q = \Delta W = 0$]। এই পরিবর্তনকে আমরা উৎক্রমনীয় পরিবর্তন এবং যে পথে গ্যাসের এই পরিবর্তন হইয়াছে তাহাকে উৎক্রমনীয় পথ বলিয়াছি। উল্লেখ করা যায় যে, উপরের আলোচনায় স্তম্ভক ও পিস্টনের মধ্যে ঘর্ষণ-বল সম্পূর্ণরূপে অনুপস্থিত ধরিয়া লওয়া হইয়াছে—যতই সতর্কতা অবলম্বন করা যাক না কেন ইহা কখনই সম্ভব নয়। এই কারণে বলিতে পারি যে, উৎক্রমনীয়তা একটি আদর্শ ও প্রান্তিক মনন মাত্র (reversibility is an ideal and limiting concept)। বাস্তবে কোন পরিবর্তনই সঠিকভাবে উৎক্রমনীয় পরিবর্তন নয়।

5·4. উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে প্রয়োজনীয় কার্য (Work in a reversible change):

তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তন করিতে তাপ ও কার্যের প্রয়োজন, এবং উহাদের পরিমাণ কেবলমাত্র প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থার উপর নির্ভর করে না। এক সাম্যাবস্থা হইতে তন্ত্র কি ভাবে বা কোন্ অবস্থার মধ্য দিয়া অন্য সাম্যাবস্থায় পৌঁছিয়াছে তাহারই উপর তাপ ও কার্যের পরিমাণ নির্ভর করে। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের জন্য সহজেই প্রয়োজনীয় তাপ ও কার্য হিসাব করা যায়। এজন্য তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ জানা প্রয়োজন। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের কয়েকটি ক্ষেত্রে এই কার্যের হিসাব দেওয়া গেল।

1. **আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় প্রসারণ** (Isothermal reversible expansion of an ideal gas)—মনে করা যাক, একটি স্তম্ভকের অভ্যন্তরে আবদ্ধ অবস্থায় কিছু পরিমাণ আদর্শ গ্যাস আছে। স্তম্ভকের মুখে পিস্টনটি স্তম্ভক গায়ে কোন ঘর্ষণ-বল প্রয়োগ না করিয়া এক প্রান্ত হইতে অন্য প্রান্তে চলাচল করিতে পারে। স্তম্ভকটিকে নির্দিষ্ট উষ্ণতার কোন তাপীয় উৎসের উপর রাখিয়া আপাত-সাম্যীয় উপায়ে পিস্টনটি অগ্রসর হইলে সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে গ্যাসের আয়তন প্রসারিত হয়। মনে করি, আদর্শ গ্যাস-স্কেলে তাপীয় উৎসের উষ্ণতা T। এই ভাবে স্তম্ভকের অভ্যন্তরে গ্যাস সাম্যাবস্থা (P_1, V_1, T) হইতে অন্য একটি সাম্যাবস্থা (P_2, V_2, T)-তে পৌঁছাইয়াছে।

চাপ P অবস্থায়, ঘর্ষণ-বলের অনুপস্থিতিতে, আয়তনের অণু প্রসারণ dV হইলে গ্যাস কার্য করে $\delta W = PdV$।

$$\therefore \text{ মোট কার্য হইবে } \quad W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = RT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$= RT \ln.\frac{V_2}{V_1} \qquad \cdots \quad (5\cdot4)$$

এক্ষেত্রে এক গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাস কল্পনা করা হইয়াছে। লক্ষ্য করা যায়, আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তনের জন্য অবস্থার সমীকরণ $PV = RT$-র সাহায্যে সমাকলটি করা সম্ভব হইয়াছে। যেহেতু $V_2 > V_1$ সেই কারণে W ধনাত্মক রাশি। তন্ত্র নিজে কার্য করিলে উহা ধনাত্মক রাশি বলিয়া বিবেচিত হয়।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে কার্য

$$W_{rev} = RT \ln.\frac{V_2}{V_1}$$

গ্যাসের উপরে চাপ প্রথমেই P_1-এর পরিবর্তে P_2 করিবার পরে ঐ অবস্থায় আয়তন প্রসারিত হইলে, অনুৎক্রমনীয় কার্য হইবে

$$W_{irrev} = P_2(V_2 - V_1)$$

$$= RT - P_2V_1 = RT\left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)$$

এক্ষেত্রে দেখা গেল যে, আয়তনের সমোষ্ণ পরিবর্তন অনুৎক্রমনীয় ও উৎক্রমনীয় উভয় পদ্ধতিতেই সম্ভব কিন্তু শেষোক্ত ক্ষেত্রে কার্যের পরিমাণ বেশী *। এই সিদ্ধান্তটি তাপগতিতত্ত্বে বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ এবং সাধারণ ভাবে তন্ত্রের যে কোন পরিবর্তনের জন্যই ইহা প্রযোজ্য।

এক্ষেত্রে উল্লেখ করা যায় যে, তাপীয় উৎসের সংস্পর্শে থাকায় স্তম্ভকে

* ধরা যাক, $V_2/V_1 = x$

যেহেতু, $e^{-\left(1-\frac{1}{x}\right)} = 1 - \left(1-\frac{1}{x}\right) + \frac{1}{2!}\left(1-\frac{1}{x}\right)^2 - \frac{1}{3!}\left(1-\frac{1}{x}\right)^3 + \cdots$

$= \frac{1}{x} + \epsilon$; ϵ = ধনাত্মক রাশি

অতএব, $-\left(1-\frac{1}{x}\right) > \ln\frac{1}{x} = -\ln x$

$\therefore \left(1-\frac{1}{x}\right) < \ln x$

গ্যাসের উষ্ণতা স্থির থাকে। আয়তনের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে হইলে তাপ সংগ্রহও উৎক্রমনীয় উপায়ে হইয়া থাকে।

$$Q_{rev} = \frac{W_{rev}}{J} = \frac{RT}{J} \ln. \frac{V_2}{V_1}$$

2. **ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ প্রসারণ** (Reversible isothermal expansion of Van-der waals' gas) : অবস্থার সমীকরণ হইতে ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য লেখা যায়

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad (\text{1 গ্রাম-অণু গ্যাসের জন্য})$$

উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ প্রসারণে গ্যাসের আয়তন V_1 হইতে V_2 হইলে কার্য

$$W_2 = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right] dV$$

$$= RT \ln. \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) \quad \cdots \quad (5{\cdot}5)$$

3. **আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণ** (Reversible adiabatic expansion of an ideal gas) : মনে করা যাক, পূর্বের পরীক্ষায় স্তম্ভক এবং পিস্টন উভয়েই তাপ কু-পরিবাহী পদার্থে তৈয়ারী। আয়তন প্রসারণের সময় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে তাপ-বিনিময় হইতে পারে না বলিয়া ইহাকে রুদ্ধতাপ প্রসারণ বলা হইবে। পিস্টনের উপর ভর পরিবর্তন সসীম বা finite হইলে গ্যাসের প্রসারণ অনুৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হইবে। পিস্টনের উপর ভর পর্যায়ক্রমে অণু পরিমাণ ($dm \to 0$) হ্রাস করিলে উৎক্রমনীয় প্রসারণ সম্ভব হয়। পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, পিস্টন ও স্তম্ভক গাত্রের মধ্যে ঘর্ষণ-বল অনুপস্থিত। গ্যাস নিজের আন্তর-শক্তির বিনিময়ে এই কার্য করিবে, ফলে উহার উষ্ণতা হ্রাস পাইবে।

গ্যাসের আয়তন অণু পরিমাণ বৃদ্ধি পাইলে গ্যাস কার্য করে $\delta W = PdV$। অতএব রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে গ্যাসের আয়তন V_1-এর পরিবর্তে V_2 হইলে গ্যাস মোট কার্য করে

$$W = \int_1^2 \delta W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে $PV^\gamma = K$ (ধ্রুবক)

$$\therefore \quad W = K\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^\gamma} = \frac{K}{\gamma-1}\left[V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}\right]$$

প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থায় গ্যাসের চাপ P_1 ও P_2 হইলে

$$P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = K$$

অতএব $$W = \frac{1}{\gamma-1}[P_1V_1 - P_2V_2] \quad \cdots \quad (5\cdot6)$$

মনে করি, স্তম্ভকের অভ্যন্তরে 1 গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাস রহিয়াছে এবং উহার প্রারম্ভিক ও অন্তিম উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 ও T_2 (আদর্শ গ্যাস-স্কেলে)। সেই ক্ষেত্রে $P_1V_1 = RT_1$ এবং $P_2V_2 = RT_2$।

$$\therefore \quad W = \frac{R}{\gamma-1}(T_1 - T_2) = C_v(T_1 - T_2) \quad (5\cdot7)$$

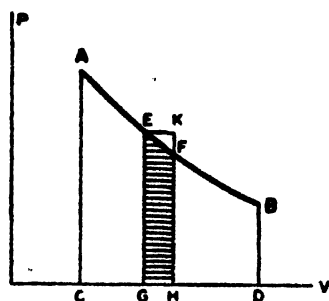
$$\left[\because \quad C_p - C_v = R \text{ এবং } \frac{C_p}{C_v} = \gamma\right]$$

লক্ষ্য করা যায় যে, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে মোট কার্য উষ্ণতা পরিবর্তনের সমানুপাতিক। প্রথম সূত্র হইতে সরাসরি সমীকরণ (5·7)-এ পৌঁছানো যাইতে পারে।

5·5. সূচক চিত্রের সাহায্যে উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে কার্যের হিসাব (Indicator diagram and work done in a reversible change) :

উৎক্রমনীয় পরিবর্তন চলা কালে আপাত দৃষ্টিতে তন্ত্র প্রতিটি মুহূর্তে সাম্যাবস্থায় থাকে। সেই কারণে প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থার মধ্যে বিভিন্ন পর্যায়ে তন্ত্রের তাপগতীয় স্থানাঙ্ক বা স্থিতিমাপ জানা সম্ভব। এই সুবিধার জন্য উৎক্রমনীয় পরিবর্তন সূচক চিত্রের সাহায্যে নির্দেশ করা যায়। সূচক চিত্রের সাহায্যে উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে সরাসরি কার্যের হিসাব করিতে পারি।

আলোচনার জন্য আমরা একটি রাসায়নিক তন্ত্র চিন্তা করি। চাপ ও আয়তন নিরপেক্ষ চল হইলে সূচক চিত্র হইবে $P-V$ লেখ। মনে করি, রাসায়নিক তন্ত্রের কোন পরিবর্তন সূচক চিত্রে (চিত্র 5·1) AB দ্বারা

নির্দেশ করা হইয়াছে। অন্তর্বর্তী সাম্যাবস্থা AB রেখার বিভিন্ন বিন্দুর স্থানাঙ্ক হইতে জানা যাইবে। এই উৎক্রমনীয় পরিবর্তন তন্ত্রের অসংখ্য অণু-পরিবর্তনের ফলে সম্ভব হইয়াছে। অন্তর্বর্তী সময়ে GH আয়তনের অণু-প্রসারণ বুঝাইতেছে। যেহেতু আয়তনের অণু-পরিবর্তন হইয়াছে সেই কারণে বলা যায় যে, এই সময়ে চাপের বিশেষ কোন তারতম্য হয় নাই। এই অণু-পরিবর্তন চলাকালে চাপ $GE \simeq HF$।

চিত্র 5·1

আয়তনের অণু-প্রসারণে তন্ত্র δW কার্য করিবে এবং

$$\delta W = P dV = GE \times GH$$

কিন্তু ; $GE \times GH = \square\ EGHK = \square\ EGHF + \Delta EKF$

অণু-পরিবর্তনের প্রান্তিক সীমায় $dV \rightarrow 0$ হইলে $F \rightarrow E$ এবং সেক্ষেত্রে $K \rightarrow F$ হইবে। অতএব অণু-পরিবর্তনের জন্য প্রকৃতপক্ষে $\delta W =$ ক্ষেত্র EGHF। তন্ত্র A সাম্যাবস্থা হইতে B সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইবার সময় মোট কার্য

$$W = \int_A^B \delta W = \int_A^B P dV = \sum_{A \rightarrow B} [\text{ক্ষেত্র } EGHF]$$

$$= \text{ক্ষেত্র } ABDC$$

সূচক চিত্রে AB আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ লেখ হইলে, $A(P_1, V_1, T)$ অবস্থা হইতে $B(P_2, V_2, T)$ অবস্থায় পরিবর্তনের সময় কার্য W হইবে

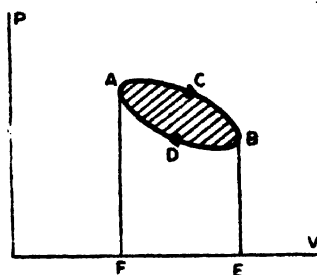
$$W = \text{ক্ষেত্র } ABDC = RT \ln. \frac{V_2}{V_1} = RT \ln. \frac{P_1}{P_2}$$

আবার আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে $A(P_1, V_1, T_1)$ অবস্থা হইতে $B(P_2, V_2, T_2)$ অবস্থায় পরিবর্তনের সময় কার্য হইবে

$$W = \text{ক্ষেত্র } ABDC = C_v(T_1 - T_2)$$

পরিবর্তন যে ভাবেই হউক না কেন, মোট কার্য ক্ষেত্র ABDC অর্থাৎ লেখ AB ও আয়তন-অক্ষের অন্তর্ভূত ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলের সমান। আমরা কেবল-মাত্র রাসায়নিক তন্ত্রের আলোচনা করিলেও এই পদ্ধতিতে যে কোন তন্ত্রের জন্য উৎক্রমনীয় কার্যের হিসাব পাওয়া যায়।

5·6. উৎক্রমনীয় আবর্ত প্রক্রিয়া ও সূচক চিত্র এবং কার্যের হিসাব (Reversible cyclic process indicator diagram and calculation of work) :

কোন উৎক্রমনীয় পথে তন্ত্র পরিবর্তিত হওয়ার পর অন্য একটি উৎক্রমনীয় পথে উহা প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিলে ঐ প্রক্রিয়াকে উৎক্রমনীয় আবর্তন বলে। উৎক্রমনীয় আবর্তন সূচক চিত্রে একটি বদ্ধ-লেখ (closed curve) দ্বারা নির্দিষ্ট হইবে। সূচক চিত্র (5·2)-এ কোন তন্ত্রের উৎক্রমনীয় আবর্তন ACBDA লেখ দ্বারা বুঝানো হইয়াছে। প্রথমে

চিত্র 5·2

ACB পরিক্রমায় তন্ত্র A অবস্থা হইতে B অবস্থায় পরিবর্তিত হইয়াছে এবং পরে BDA পরিক্রমায় পুনরায় A অবস্থায় ফিরিয়া আসিয়াছে। এই আবর্তন কালে ACB পথে তন্ত্র নিজে কার্য করিবে এবং BDA পথে উহার উপর কার্য করা হইবে। মোট বা নীট কার্য হইবে এই দুই ভিন্ন পথে কার্যের অন্তরফল।

ACB উৎক্রমনীয় পথে তন্ত্র যে পরিমাণ কার্য করিয়াছে, অনুচ্ছেদ (5·5)-এর আলোচনা অনুসারে তাহা হইবে

$$W_1 = \text{ক্ষেত্র } ACBEFA$$

একই ভাবে BDA পথে তন্ত্রের উপর যে কার্য করা হয় তাহা হইবে

$$W_2 = \text{ক্ষেত্র } BDAFEB$$

অতএব এই আবর্তনে মোট কার্য হইবে

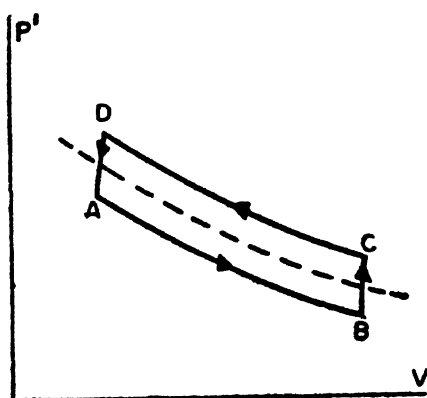
$$\Delta W = W_1 - W_2 = \text{ক্ষেত্র } ACBEFA - \text{ক্ষেত্র } BDAFEB$$
$$= \text{ক্ষেত্র } ACBDA$$

অর্থাৎ উৎক্রমনীয় আবর্তনে মোট বা নীট কার্য হইবে চক্র-বেষ্টিত ক্ষেত্রের ক্ষেত্র-ফলের সমান। উৎক্রমনীয় পরিক্রমায় তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তনের পর একই পথে উহা প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিলে সূচক চিত্রে কোন আবদ্ধ ক্ষেত্র উৎপন্ন হয় না। এই কারণে বলিতে পারি যে, এক্ষেত্রে মোট কার্যের পরিমাণ শূন্য হইবে। সম্মুখ পরিক্রমায় তন্ত্র নিজে কার্য করিলে বিপরীত পরিক্রমায় তন্ত্রের উপর একই পরিমাণ কার্য করা হইবে।

তন্ত্র প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করায় $\Delta U = 0$ এবং যেহেতু $\Delta W = 0$ সেই কারণে $\Delta Q = 0$ হইবে। অর্থাৎ দেখা গেল যে, উৎক্রমনীয় পথে তন্ত্রের পরিবর্তনের পর একই পথে উহাকে ফিরাইয়া আনিলে বহির্বিশ্বে কোথাও কোন পরিবর্তন থাকিয়া যাইবে না। কিন্তু অন্য একটি উৎক্রমনীয় পথে উহাকে ফিরাইলে অবশ্যই কার্য পাওয়া সম্ভব এবং সেই সঙ্গে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে তাপ-বিনিময়ও হইবে। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সংজ্ঞার প্রতি দৃষ্টি রাখিয়া বলা যায় যে, উৎক্রমনীয় পথ সূচক চিত্রে সেই পথ যে পথে তন্ত্রের পরিবর্তনের পর ঐ একই পথে উহাকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা সম্ভব (reversible path is also a retraceable path)। যেহেতু অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পর তন্ত্র প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে বা বহির্বিশ্বে কোন না কোন পরিবর্তন থাকিয়াই যায় সেই কারণে বলিতে পারি যে অনুৎক্রমনীয় পথে পরিবর্তনের পর ঐ একই পথে উহাকে ফিরাইয়া আনা সম্ভব নয় (irreversible change cannot be completly anulled and as such irreversible path cannot be retraced)।

যে কোন আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তনকেই সূচক চিত্রের সাহায্যে বুঝানো যাইতে পারে। আমরা পূর্বেই বলিয়াছি যে, আপাত-সাম্যীয় পরিবর্তন যদি ঘর্ষণ বা ঐ জাতীয় শক্তিক্ষয়ী কারণ বর্তমান থাকা অবস্থায় অনুষ্ঠিত হয় তবে সেই পরিবর্তনকে আমরা অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলিব। প্রকৃতপক্ষে এই অবস্থায় একই পথে তন্ত্রকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা সম্ভব নয়। একটি উদাহরণ দিলে এই বক্তব্য পরিষ্কার হইবে।

ঘর্ষণের কারণে কোন স্তম্ভকের মধ্যে গ্যাস সংনমিত হওয়ার সময় পিস্টনের উপর প্রযুক্ত চাপ P' গ্যাসের চাপ P অপেক্ষা বেশী হওয়া প্রয়োজন। পক্ষান্তরে ঐ অবস্থায় গ্যাসের চাপ অপেক্ষা পিস্টনের উপর প্রযুক্ত চাপ কম হইলে তবেই গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধি পাইতে পারে। প্রসারণ ও সংনমন আবর্তনে P'-V লেখ চিত্র (5·3)-এ দেখানো হইয়াছে। মাঝখানে অঙ্কিত লেখটি ঘর্ষণ অনুপস্থিতিতে উৎক্রমনীয় পথ নির্দেশ করে। অনুৎক্রমনীয় পথে আয়তনের অণু-পরিবর্তনে কার্য $P'dV$ এবং আবর্তনে মোট কার্য হইবে

$$\Delta W = \oint P'dV = \text{ক্ষেত্র } ABCDA \neq 0$$

চিত্র 5·3.

গ্যাস প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিয়াছে বলিয়া আন্তর-শক্তির কোন পরিবর্তন হয় না, $\Delta U = 0$ কিন্তু $\Delta Q = \Delta W \neq 0$। দেখা গেল, এই অবস্থায় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন না রাখিয়া স্তম্ভকের গ্যাসকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা সম্ভব নয়। উল্লেখ করা যায় যে, এই আবর্তনে গ্যাসের

উপর বাহির হইতে কার্য করা হইবে এবং সমপরিমাণ তাপ পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে নিক্ষিপ্ত হইবে অথবা তন্ত্রের উষ্ণতা বৃদ্ধিতে ব্যয়িত হইবে। ঘর্ষণের দরুণ যান্ত্রিক শক্তি তাপ শক্তিতে রূপান্তরিত হইয়াছে।

প্রশ্নমালা

1. উৎক্রমনীয় ও অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলিতে কি বুঝ? উদাহরণের সাহায্যে ইহাদের প্রত্যেকটিকে বুঝাইয়া দাও। 'উৎক্রমনীয়তা একটি আদর্শ কল্পনা মাত্র'— যুক্তিসহ আলোচনা কর।

2. উৎক্রমনীয় ও অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের অর্থ বুঝাইয়া বল। গ্যাসের মুক্ত প্রসারণকে উৎক্রমনীয় অথবা অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলিবে? উৎক্রমনীয় পরিবর্তনকে সূচক চিত্রে দেখানো যায় কিন্তু অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তাহা সম্ভব নয় কেন?

3. উৎক্রমনীয় পরিবর্তন ও উৎক্রমনীয় পথ বলিতে কি বুঝ? দেখাও যে সূচক চিত্রে উৎক্রমনীয় পথটি নির্দিষ্ট করিতে পারিলে ঐ পরিবর্তনে কার্যের হিসাব পাওয়া যায়।

ষষ্ঠ পরিচ্ছেদ

তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সুত্র

(Second law of Thermodynamics)

6·1. দ্বিতীয় সূত্রের প্রয়োজনীয়তা ঃ

সমীকরণ (4·7a) প্রথম-সূত্রের গাণিতিক রূপ। লক্ষ্য করা যায় যে, ঐ সমীকরণে δQ অসম্পূর্ণ অবকল (inexact differential) এবং এই কারণে আংশিক অবকলন পদ্ধতি (partial differential calculus) প্রয়োগ করা সম্ভব নয়। আমরা জানি (2·7 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য) কোন অসম্পূর্ণ অবকলকে সমাকল গুণিতকের সাহায্যে সম্পূর্ণ অবকলে পরিণত করা যাইতে পারে। প্রশ্ন হইতেছে δQ-এর ক্ষেত্রে কি এইরূপ সমাকল গুণিতক আছে ? থাকিলে তাহা কিরূপে নির্ণয় করা যাইবে ? তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্র এই প্রশ্ন ও তাহার মীমাংসার সহিত ঘনিষ্ঠভাবে যুক্ত। বস্তুতঃ দ্বিতীয় সূত্র হইতে প্রমাণ করা যায় যে, δQ-এর ক্ষেত্রে সমাকল গুণিতকের অস্তিত্ব আছে এবং এই সূত্র হইতে ঐ গুণিতক নির্ণয় করাও সম্ভব।

প্রথম সূত্রের আলোচনায় আমরা দেখিয়াছি যে, উহার বক্তব্য একটি নির্দিষ্ট-রূপে প্রকাশ করা যায়। বিভিন্ন লেখক মোটামুটিভাবে একই বিবৃতিতে প্রথম সূত্রকে ব্যক্ত করিয়াছেন। দ্বিতীয় সূত্রের ক্ষেত্রে কিন্তু এ-বিষয়ে কিছু বৈশিষ্ট্য আছে। উহার আলোচনায় দেখা যায়, বিভিন্ন লেখক বিভিন্ন প্রকারে এই সূত্র বিবৃত করিয়াছেন। পরে অবশ্য দেখা গিয়াছে বিবৃতিগুলিতে আপাত বিভিন্নতা থাকিলেও মূলতঃ তাহারা পরস্পরের সহিত সম্পূর্ণ তুল্য (equivalent)।

এই সকল বিভিন্ন বিবৃতির মধ্যে একটি বিবৃতি আবার অন্যগুলি হইতে অনেকখানি পৃথক্। ইহা ক্যারাথিওডরি (Carathe′odory) নামক ফরাসী গণিতজ্ঞ কর্তৃক বিবৃত হইয়াছিল বলিয়া ইহাকে ক্যারাথিওডরি সূত্র (Carathe′odory's principle) বলা হয়। ইহার কাঠামো সম্পূর্ণ গাণিতিক ও δQ এই অসম্পূর্ণ অবকলের সমাকল গুণিতক থাকিতে গেলে তাপগতীয় তন্ত্রের যে গুণাগুণ থাকা প্রয়োজন তাহারই উপর জোর দিয়া এই বিবৃতি রচিত। দ্বিতীয় সূত্রের এই কাঠামোতে অতি সহজে সমাকল

গুণিতক নির্ণয়ের সুযোগ আছে। কিন্তু ক্যারাথিওডরি কর্তৃক আলোচনা সূত্রপাতের পূর্বেই সম্পূর্ণ ভিন্ন দৃষ্টিকোণ হইতে দ্বিতীয় সূত্রের প্রয়োজনীয়তা উপলব্ধি করা হইয়াছে। প্রথম-সূত্রের প্রস্তাবনার অব্যবহিত পরেই ইহার সীমিত ক্ষমতা ও বক্তব্যের অসম্পূর্ণতা দৃষ্টিগোচর হওয়ায় দ্বিতীয় সূত্রের আলোচনার সূত্রপাত হয়। দ্বিতীয় সূত্রের এই বিবৃতিতে সমাকল গুণিতক নির্ণয় করা সম্ভব হইলেও (এনট্রপি আলোচনা দ্রষ্টব্য) প্রস্তাবনার মূল উদ্দেশ্য ভিন্ন ছিল।

প্রথম সূত্রের প্রস্তাবনার ন্যায় দ্বিতীয় সূত্রের এই প্রস্তাবনাও একটি সাধারণ প্রাকৃতিক নিয়মের পুনরাবৃত্তি বা পুনরুক্তি মাত্র। প্রথম সূত্রে বলা হইয়াছে তাপ ও যান্ত্রিক শক্তি পরস্পরের মধ্যে রূপান্তরের সময় একে অন্যের পরিপূরক হইবে। রূপান্তরের গতিমুখ নির্দেশ ও উহার সীমা নির্ধারণ (direction and limit of transformation) সম্পর্কে প্রথম সূত্রে কোন উল্লেখ করা হয় নাই। নিম্নে কয়েকটি উদাহরণের সাহায্যে প্রথম সূত্রের সীমিত ক্ষমতা ও বক্তব্যের অসম্পূর্ণতা বিশদভাবে আলোচনা করা হইল।

1. তামা ও দস্তার দুইটি দণ্ড লঘু H_2SO_4 দ্রবণে ডুবানো অবস্থায় পরিবাহী তার দ্বারা যুক্ত হইলে রাসায়নিক শক্তি বিদ্যুৎ শক্তিতে রূপান্তরিত হয়, ফলে পরিবাহীতে বিদ্যুৎ প্রবাহের সৃষ্টি হয়। ইহা এক প্রকার তাপগতীয় রূপান্তর। রাসায়নিক বস্তুর আন্তর-শক্তি (internal energy) বিদ্যুৎ-শক্তিতে রূপান্তরিত হইতেছে। প্রথম সূত্র হইতে আমরা কেবল বলিতে পারি যে, বিদ্যুৎ শক্তি যে পরিমাণে উৎপন্ন হইবে আন্তর-শক্তি সেই পরিমাণে কমিবে। কিন্তু রাসায়নিক শক্তি কেন বিদ্যুৎ শক্তিতে রূপান্তরিত হইবে এবং কেন বহির্বর্তনীতে বিদ্যুৎ প্রবাহ তামা হইতে দস্তার দিকে হইবে এই প্রশ্নের উত্তর প্রথম সূত্রের পক্ষে দেওয়া সম্ভব নয়।

2. একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার কথা চিন্তা করা যাক,

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5 + U$$

ফসফরাস ট্রাইক্লোরাইড ও ক্লোরিন মিশ্রণে ফসফরাস পেণ্টাক্লোরাইড উৎপন্ন হয় এবং U ক্যালোরি তাপ বিমোচন হয়। বিপরীত ক্রিয়ায় ফসফরাস পেণ্টাক্লোরাইড U ক্যালোরি তাপ শোষণ করিয়া ফসফরাস ট্রাইক্লোরাইড ও ক্লোরিনে বিশ্লেষিত হয়। এক্ষণে PCl_3, Cl_2 ও PCl_5 মিশ্রণে PCl_3 ও Cl_2-এর বিক্রিয়ার আরো অধিকমাত্রায় PCl_5 সৃষ্টি হইবে অথবা PCl_5

বিয়োজিত হইয়া অধিক পরিমাণে Cl_2 ও PCl_3 উৎপন্ন হইবে প্রথম সূত্র হইতে এই সম্পর্কে কোন নির্দেশ পাওয়া যায় না।

3. ভিন্ন উষ্ণতার দুইটি তাপীয় বস্তু A ও B-এর মধ্যে সংযোগ স্থাপিত হইলে প্রথম সূত্র হইতে আমরা বলিতে পারি যে, উহাদের মধ্যে একটি Q-ক্যালরি তাপ বর্জন করিলে অন্যটি Q-ক্যালরি তাপ গ্রহণ করিবে। কিন্তু তাপ A হইতে B-তে অথবা B হইতে A-তে চালিত হইবে এই প্রশ্নের মীমাংসার সুযোগ প্রথম সূত্রে অনুপস্থিত। আমরা জানি, উষ্ণতর তাপীয় বস্তু হইতে তাপ কম উষ্ণতার বস্তুতে চালিত হয়। কিন্তু তাপীয় বস্তুর উষ্ণতার তারতম্য সম্পর্কে প্রথম সূত্রে কোন উল্লেখ নাই।

4. প্রাত্যাহিক জীবনের অভিজ্ঞতায় যান্ত্রিক শক্তি সম্পূর্ণভাবে তাপ-শক্তিতে (তন্ত্রের আন্তর-শক্তিতে) রূপান্তরিত হইবার অনেক দৃষ্টান্ত আছে। যেমন, হাতুড়ি লৌহখণ্ডে আঘাত করিয়া নিজে থামিয়া গেল এবং লৌহখণ্ড ঐ আঘাতে উত্তপ্ত হইল। প্রশ্ন আসিবে, কোন একটি বস্তুর আন্তর-শক্তি সম্পূর্ণভাবে যান্ত্রিক শক্তিতে রূপান্তরিত হইতে পারিবে কি না ? প্রথম সূত্রের বিচারে এই প্রশ্নের উত্তর পাওয়া সম্ভব নয়।

পরবর্তী আলোচনায় দেখিব যে, শক্তির রূপান্তরের প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে পরিবর্তনের গতিমুখ (direction of energy transformation) এবং ঐ পরিবর্তন কতদূর অগ্রসর হইবে (the extent to which such a transformation takes place) তাহা স্থির করিতে দ্বিতীয় সূত্রের একটি বিশেষ ভূমিকা রহিয়াছে। পক্ষান্তরে বলা যায়, যে সকল অভিজ্ঞতার ভিত্তিতে উপরোক্ত প্রশ্নগুলির মীমাংসা করা সম্ভব তাহাই দ্বিতীয় সূত্রের ভিত্তি রচনা করিবে।

6.2. প্রাকৃতিক পরিবর্তনের বৈশিষ্ট্য (Characteristics of natural changes) :

লক্ষ্য করা যায় যে, প্রকৃতিতে স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তন সকল ক্ষেত্রেই একমুখী (unidirectional) এবং প্রতিটি স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তন-ই (spontaneous change) অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন। দ্বিতীয় সূত্রের বক্তব্য এই অভিজ্ঞতার মধ্যে নিবদ্ধ রহিয়াছে। সেই কারণে কয়েকটি উদাহরণের সাহায্যে এই বিষয়টি বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

1. **গ্যাসের আয়তন প্রসারণ**—আবদ্ধ গ্যাস সকল সময়ে উচ্চচাপ হইতে নিম্নচাপে যাইতে সচেষ্ট হয়, ফলে, স্বতঃপ্রণোদিত ভাবে গ্যাসের আয়তন

বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। কোন পাত্রে আবদ্ধ গ্যাস বাধা-মুক্ত হওয়া মাত্র আয়তন-প্রসারণের ফলে বহিঃস্থ বায়ুমণ্ডলের চাপে উপনীত হয়। উল্লিখিত পরিবর্তনের বিপরীত প্রক্রিয়া কখনই সম্ভব নয়। নিজ হইতে গ্যাস বিপরীত পরিক্রমায় কখনই প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করে না।

মনে করা যাক, 1 গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাস কোন স্তম্ভকের অভ্যন্তরে ঘর্ষণহীন পিস্টন দ্বারা আবদ্ধ। স্তম্ভকটিকে T উষ্ণতার কোন তাপীয় উৎসের পরে স্থাপন করা হইল। আবদ্ধ গ্যাস উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ উপায়ে (P_1, V_1, T) অবস্থা হইতে (P_2, V_2, T) অবস্থায় $[V_2 > V_1]$ পৌঁছাইলে স্তম্ভক ও তাপীয় উৎসের মধ্যে যোগাযোগ বিচ্ছিন্ন করা হইবে। এই পরিবর্তনের সময় গ্যাস কার্য করিবে এবং এই কার্যের পরিমাণ

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT \ln. \frac{V_2}{V_1}$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, সমোষ্ণ পরিবর্তনে $\Delta U = 0$ এবং এই কারণে $\Delta Q = \Delta W$ হইবে। এইভাবে কোন উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া তাহার সবটুকুর বিনিময়ে কার্য করা যাইতে পারে কিন্তু সেই সঙ্গে কার্যকরী তন্ত্রেরও অবস্থার পরিবর্তন হইবে। অন্যভাবে বলা যায়, কার্যকরী তন্ত্রে কোন পরিবর্তন সৃষ্টি ব্যতীত তাপ সম্পূর্ণভাবে কার্যে রূপান্তরিত হইতে পারে না। কিন্তু ঐ একই উৎসের আন্তর-শক্তির বিনিময়ে ক্রমাগত কার্য করিতে গেলে স্তম্ভকের গ্যাসকে পুনরায় প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা প্রয়োজন। এই জন্য আবদ্ধ গ্যাসের উপর কার্য করিতে হইবে। একই তাপীয় উৎসের পরে স্তম্ভকটিকে স্থাপন করিয়া উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ সংনমনে গ্যাসকে পূর্বাবস্থায় ফিরাইয়া আনা যাইতে পারে। বিপরীত পরিক্রমায় তন্ত্রের উপর যে কার্য করিতে হয় তাহা পূর্বে গ্যাস যে কার্য করিয়াছে তাহার সমান। এই সময়ে গ্যাস তাপীয় উৎসে একই পরিমাণ তাপ বর্জন করিবে। ইহার ফলে, এই আবর্তনে মোটের উপর তাপ হইতে কোন কার্য পাওয়া সম্ভব হইবে না। অতএব দেখা যাইতেছে যে, কেবলমাত্র একটি তাপীয় উৎসের সাহায্যে ক্রমাগত কার্য পাওয়া যায় না। প্রথম সূত্র অনুসারে ইহাতে কোন বাধা নাই। কিন্তু ইহা সম্ভব হইলে শক্তি সৃষ্টি না করিয়াও আমাদের চতুষ্পার্শ্বস্থ বিশাল সমুদ্রের অফুরন্ত জলরাশি, বায়ুমণ্ডল, পৃথিবীর মৃত্তিকা ও বালুকণা ইত্যাদির আন্তর-শক্তির বিনিময়ে কার্য সম্পন্ন হইতে পারিত। দেখা গেল, ইহা কখনই সম্ভব নয়।

স্তম্ভকটিকে নিম্ন উষ্ণতার একটি তাপীয় উৎসের (উষ্ণতা T′) উপর

বসাইয়া উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ সংনমনে গ্যাসকে পূর্বের আয়তনে ফিরাইয়া লওয়া সম্ভব হইবে—এই জন্য প্রয়োজনীয় কার্য

$$\Delta W' = RT' \ln.\frac{V_1}{V_2} = -RT' \ln.\frac{V_2}{V_1}$$

এই সময়ে তাপীয় উৎসে বর্জিত তাপ $\Delta Q' = \Delta W'$। এই আবর্তনে উষ্ণতর তাপীয় উৎস হইতে গৃহীত তাপ $\Delta Q = RT \ \ln. \ (V_2/V_1)$, মোট সম্পাদিত কার্য $R(T-T') \ln.\frac{V_2}{V_1}$ এবং নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎসে বর্জিত তাপ $\Delta Q' = RT' \ \ln. \ (V_2/V_1)$। অর্থাৎ ক্রমাগত কোন তাপীয় উৎস হইতে শক্তি সংগ্রহ করিয়া তাহার একটি অংশের বিনিময়ে কার্য করা যাইতে পারে এবং সেজন্য কম উষ্ণতার অন্য একটি তাপীয় উৎসের প্রয়োজন হইবে। দেখা গেল, নানা রকমের শক্তির মধ্যে তাপ-শক্তির একটি বিশেষত্ব আছে। অন্য যে কোন রকমের শক্তি—যেমন, যান্ত্রিক শক্তি, বৈদ্যুতিক শক্তি ইত্যাদি স্বতঃস্ফূর্ত ভাবে এবং সম্পূর্ণরূপে তাপশক্তিতে পরিবর্তিত হইতে পারে। কিন্তু তাপশক্তির পক্ষে স্বতঃস্ফূর্তভাবে কখনই যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তরিত হওয়া সম্ভব নয়। অর্থাৎ কোন বস্তু কেবলমাত্র উত্তপ্ত হওয়া মাত্রই কার্য করিবার ক্ষমতা অর্জন করে না। তাপশক্তির বিনিময়ে কার্য পাইতে বিশেষ বন্দোবস্তের প্রয়োজন এবং কোনক্রমেই তাপশক্তি সম্পূর্ণরূপে যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তরিত হইবে না।

2. **তাপ-পরিবহণ**—তাপীয় সাম্যে পৌঁছাইবার পূর্ব মুহূর্ত পর্যন্ত পরিবাহীর উত্তপ্ত প্রান্ত A হইতে শীতলতর প্রান্ত B অভিমুখে তাপ পরিবাহিত হয়। ইহা একটি স্বতঃপ্রণোদিত একমুখী পরিবর্তন। কখনই স্বতঃস্ফূর্ত-ভাবে শীতলতর প্রান্ত হইতে উত্তপ্ত প্রান্তে তাপ পরিবাহিত হয় না। অথবা সর্বত্র উষ্ণতা সমান হওয়ার পর পরিবাহী কখনই পূর্বের অবস্থায় ফিরিয়া যায় না। পূর্বের আলোচনায় দেখিয়াছি যে, কোন উৎস হইতে ক্রমাগত তাপ সংগ্রহ করিয়া তাহাকে সম্পূর্ণরূপে কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব নয়। ইহা সম্ভব হইলে পরিবাহীর উষ্ণতা সর্বত্র সমান হওয়ার পর B প্রান্ত হইতে শক্তি সংগ্রহ করিয়া যে কার্য পাওয়া যাইবে ঘর্ষণের সাহায্যে সেই কার্য হইতে A প্রান্তকে উত্তপ্ত করা যাইতে পারে। কিন্তু এইভাবে পরিবাহীকে পূর্বের অবস্থায় ফিরাইয়া আনিতে গেলে যান্ত্রিক ব্যবস্থায় পরিবর্তন থাকিয়া

যাইবে। একই কারণে কোথাও কোন পরিবর্তন ব্যতীত শীতলতর উৎস হইতে উষ্ণতর উৎসে তাপ-চালনা করা সম্ভব নয়।

3. **রাসায়নিক বিক্রিয়া**—$CuSO_4$ দ্রবণে Zn দণ্ড ডুবাইলে বিক্রিয়ার ফলে মুক্ত অবস্থায় Cu পাওয়া যায় এবং এই সময়ে তাপ উৎপন্ন হয়। বিক্রিয়াটি হইবে—

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4 + Q \text{ cal}$$

রাসায়নিক সাম্য সৃষ্টি না হওয়া পর্যন্ত এই বিক্রিয়া চলিতে থাকিবে। এই রাসায়নিক পরিবর্তন বা বিক্রিয়া একমুখী স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তন। রাসায়নিক সাম্যে পৌঁছাইবার পর নিজ হইতে বিপরীতমুখী বিক্রিয়ায় পুনরায় Zn উৎপন্ন হইবে না বা $CuSO_4$ দ্রবণ পূর্বের উষ্ণতায় ফিরিয়া যাইবে না। উৎক্রমনীয় কোষের আলোচনায় আমরা দেখিয়াছি যে, বাহির হইতে কার্য করা হইলে (তড়িৎ-প্রবাহের ফলে) বিপরীত বিক্রিয়া সম্ভব হইবে। এক্ষণে যদি কোনক্রমে উৎপন্ন তাপ সম্পূর্ণভাবে কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব হইত, তবে ঐ কার্যের বিনিময়ে ডায়নামো চালাইয়া যে তড়িৎ সৃষ্টি হইবে তাহারই সাহায্যে কোষটিকে পূর্বের অবস্থায় ফিরাইয়া আনা যাইত এবং ইহার জন্য বাহিরে কোন পরিবর্তন হইত না। কিন্তু ইহা কখনই সম্ভব হইবে না।

4. **পরিবাহীতে তড়িৎ-প্রবাহ**—কোন পরিবাহীর দুইপ্রান্তে বিভব-প্রভেদ থাকিলে উচ্চ বিভব হইতে নিম্ন বিভবের দিকে তড়িৎ চালিত হইয়া থাকে। বিভব সমান হইলে পরে প্রবাহ বন্ধ হয়। তড়িৎ চলাকালে যে কার্য করা হয় তাহার ফলে পরিবাহীর আন্তর-শক্তি বৃদ্ধি পায় এবং পরিবাহী উত্তপ্ত হয়। এই স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তন সকল সময় একই দিকে চলিতে থাকিবে। বিভব সমান হওয়ার পর নিজ হইতে বিপরীত দিকে তড়িৎ চালিত হওয়ার ফলে পুনরায় বিভব-পার্থক্যের সৃষ্টি হয় না, বা পরিবাহী পূর্বের উষ্ণতা ফিরিয়া পায় না। পরিবাহীকে পূর্বের অবস্থায় ফিরাইয়া আনিতে গেলে অন্যত্র পরিবর্তন-সৃষ্টির প্রয়োজন হইবে। পরিবাহীতে তড়িৎ-প্রবাহের ফলে উহার আন্তর-শক্তি যে পরিমাণে বৃদ্ধি পাইয়াছে, তাহাকে সম্পূর্ণরূপে কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব হইলে বাহিরে অন্য কোন পরিবর্তন সৃষ্টি না করিয়াই পরিবাহীকে পূর্বের অবস্থায় ফিরানো যাইত।

ব্যাপন ক্রিয়ার ফলে দ্রবণ মিশ্রণের গাঢ়তা সর্বত্র সমান হওয়া, তরলে কঠিন পদার্থ দ্রবীভূত হওয়া প্রভৃতি আরো অনেক স্বতঃস্ফূর্ত একমুখী

পরিবর্তনের উল্লেখ করা যায়। এই ধরনের প্রত্যেকটি পরিবর্তনই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন। প্রতিটি ক্ষেত্রে পরিবর্তনের গতিমুখ এমন হইবে যে, ঐ পরিবর্তনের পর তন্ত্র সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইবার পর নিজ হইতে উহা কখনই পূর্বের অবস্থায় ফিরিয়া যায় না। এজন্য তন্ত্রের উপর বাহির হইতে কার্য করিতে হয়—অন্যভাবে বলা যায় যে, বহির্বিশ্বে কোন পরিবর্তন ব্যতীত তন্ত্র সাম্যাবস্থা হইতে অন্য কোন অবস্থায় ফিরিতে পারে না।

6·3. দ্বিতীয় সূত্র সম্পর্কে প্লাঙ্ক, কেল্‌ভিন ও ক্লসিয়াসের বিবৃতি (Planck-Kelvin and Clausius statements of the second law) :

পূর্ব অনুচ্ছেদের আলোচনার ভিত্তিতে দ্বিতীয় সূত্রের বিবৃতি সহজে বোঝা যাইবে। বিশেষ ভাবে দ্বিতীয় সূত্র হিসাবে উল্লিখিত না হইলেও ঐ আলোচনায় দ্বিতীয় সূত্রের মূল বক্তব্য স্থান পাইয়াছে। পূর্বেই বলা হইয়াছে যে, দ্বিতীয় সূত্রের জন্য নানা প্রকারের বিবৃতি সম্ভব। আমরা নিম্নে তিনটি বিবৃতি আলোচনা করিব।

প্লাঙ্কের বিবৃতি (Planck's statement)—এমন একটি এঞ্জিনের পরিকল্পনা কখনই সম্ভব নয়, যাহার পূর্ণ আবর্তনে কেবলমাত্র একটি তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগৃহীত হইবে এবং অন্যত্র কোন পরিবর্তন সৃষ্টি ব্যতীত সংগৃহীত তাপের সমস্তটুকুকেই কার্যে রূপান্তরিত করা যাইবে। ('It is impossible to construct a heat engine that, operating in a complete cycle, will produce no effect other than the extraction of heat from a reservoir and performance of an equivalent amount of work')

প্রকাশভঙ্গীর তারতম্যে প্লাঙ্কের বিবৃতি নিম্নলিখিত ভাষায়ও প্রকাশ করা হয় — একটি এঞ্জিনের পক্ষে ইহা কখনই সম্ভব নয় যে, তাহার পূর্ণ আবর্তনে উহা কেবলমাত্র একটি উৎসকে শীতল করিবে (তাপ সংগ্রহ দ্বারা) এবং তদ্বিনিময়ে ভারোত্তোলন করা (অর্থাৎ কার্য সম্পাদন করা) ভিন্ন অন্যত্র কোন প্রকারের পরিবর্তন করিবে না। ('It is impossible to construct an engine, working in a cycle, which would produce no effect except raising of a weight and cooling of a heat reservoir')

উল্লেখ করা যায় যে, প্লাঙ্কের বিবৃতিতে 'পূর্ণ আবর্তনে' এবং 'অন্যত্র পরিবর্তন'-এর উপর বিশেষভাবে দৃষ্টি আকর্ষণ করা হইয়াছে। এক্ষেত্রে এঞ্জিনের দৃষ্টিকোণ হইতে দ্বিতীয় সূত্রকে প্রকাশ করা হইয়াছে। এঞ্জিন যদি প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন না করে, তবে সংগৃহীত তাপ সম্পূর্ণরূপে কার্যে রূপান্তরিত হইতে পারে। কিন্তু এঞ্জিন প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন না করিলে পরবর্তী চক্রটি শুরু হওয়া সম্ভব নয় এবং এঞ্জিন ক্রমাগত কার্য করিতে পারিবে না। অন্যত্র পরিবর্তন সৃষ্টি করিয়া এঞ্জিনের প্রতিটি আবর্তনে কার্য করা সম্ভব হইতে পারে, নচেৎ নয়।

কেল্‌ভিনের বিবৃতি (Kelvin's statement)—কোন বস্তু বা উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিবার ফলে যখন উহার উষ্ণতা পারিপার্শ্বিক বস্তুগুলির মধ্যে শীতলতম বস্তুর উষ্ণতা অপেক্ষাও কম হয় তখন আর কোন যান্ত্রিক ব্যবস্থার সাহায্যেই (এঞ্জিন কর্তৃক) উহা হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া কার্য করা সম্ভব হইবে না। ['It is impossible by an inanimate material agency (an engine) to derive mechanical effect (work) from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects']।

বিশদভাবে ব্যাখ্যা করিলে কেল্‌ভিনের বক্তব্য দাঁড়ায় এই যে, — কোন উৎস হইতে তাপ গ্রহণ করিয়া এঞ্জিন চালনা করা ততক্ষণই সম্ভব যতক্ষণ পর্যন্ত ঐ উৎস অপেক্ষা শীতলতর অন্য আর একটি উৎস বর্তমান। প্লাঙ্কের মতো কেল্‌ভিনও এঞ্জিনের দৃষ্টিকোণ হইতে দ্বিতীয় সূত্রকে প্রকাশ করিয়াছেন। এক্ষেত্রে প্রকাশভঙ্গী অধিকতর ব্যবহারিক ও ঋজু (straight forward and practical)। কেল্‌ভিনের বক্তব্যে প্রচ্ছন্নভাবে বলা হইতেছে যে, এঞ্জিন চালনা করিতে কেবলমাত্র একটি মাত্র তাপ-প্রদায়ক উৎস (source) থাকিলেই চলিবে না, তাপ বর্জন করিবার জন্য দ্বিতীয় একটি উৎসের [খাদ বা তাপ-অপসারক (sink)] প্রয়োজন এবং তাহার উষ্ণতা অবশ্যই প্রথম উৎস অপেক্ষা কম হইবে।

একটি তাপীয় উৎস (তাপ-প্রদায়ক) হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া এবং কম উষ্ণতার অন্য একটি উৎসে (তাপ-অপসারক বা খাদ) আংশিক ভাবে তাপ বর্জন করিয়া অবশিষ্টের বিনিময়ে এঞ্জিন, উহার একটি পূর্ণ আবর্তনে কার্য করিতে পারে। কিন্তু ঐ উৎস হইতে ক্রমাগত তাপ সংগ্রহের ফলে উহার

উষ্ণতা যখন দ্বিতীয় উৎসের উষ্ণতার সমান হইবে তখন আর এঞ্জিনের পূর্ণ আবর্তনে কোন কার্য পাওয়া সম্ভব হইবে না। খাদ হিসাবে নিম্নতর উষ্ণতার অন্য একটি উৎস ব্যবহার করা হইলে এঞ্জিন পুনরায় কার্য করিতে থাকিবে। তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা কমিতে কমিতে যখন পারিপার্শ্বিক শীতলতম বস্তুর উষ্ণতার সমান হয় তখন আর পূর্বেকার তাপ-প্রদায়ক হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া এঞ্জিনের সাহায্যে কার্য করা সম্ভব হইবে না।

ক্লসিয়াসের বিবৃতি (Clausius' statement)—কোন যন্ত্রের পক্ষেই বাহিরের জগতে পরিবর্তন সৃষ্টি ব্যতীত উহার পূর্ণ আবর্তনে একটি তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া ঐ তাপ উষ্ণতর অন্য কোন উৎসে চালনা করা সম্ভব নয় ('It is impossible to devise an engine which, working in a cycle will produce no effect other than transfer of heat from a colder to a hotter body')। ব্যবহারিক দৃষ্টিভঙ্গী হইতে ক্লসিয়াসের বক্তব্যকে ভিন্নভাবে প্রকাশ করা হইয়া থাকে।

'বাহির হইতে কার্য না করিলে কোন যন্ত্রের পক্ষেই শীতল বস্তু হইতে উষ্ণ বস্তুতে তাপ চালনা করা সম্ভব হইবে না' (It is impossible for a self-acting machine, unaided by external agency, to convey heat from a body at a low, to one at a high temperature) অথবা, 'যে পরিবর্তনের একমাত্র ফল হইবে একটি তাপীয় বস্তু হইতে উষ্ণতর বস্তুতে তাপ চালনা করা তাহা কখনই সংঘটিত হইতে পারে না' (A transformation whose only final result is to transfer heat from a body at a given temperature to a body at a higher temperature is impossible)।

ক্লসিয়াস হিমায়কের দৃষ্টিকোণ হইতে দ্বিতীয় সূত্রকে প্রকাশ করিয়াছেন (হিমায়কের আলোচনা দ্রষ্টব্য)। কোন তাপীয় উৎস হইতে উষ্ণতর উৎসে তাপ-চালনা করা সম্ভব কিন্তু সেজন্য বাহির হইতে কার্য করিতে হইবে। দ্বিতীয় সূত্র সম্পর্কে বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে—

(i) এ পর্যন্ত কেবলমাত্র উষ্ণতার প্রায়োগিক স্কেল (empirical temperature scale) সম্পর্কেই ধারণা করা সম্ভব ছিল। তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্রেই প্রথম 'উষ্ণতা' সম্পর্কে একটি বাস্তব ধারণা জন্মায়। দুইটি বস্তু সংযোগ থাকাকালে একটি হইতে অন্যটিতে তাপ পরিবাহিত হইলে যে বস্তু তাপ

বর্জন করিল, সেইটি-ই উষ্ণতর। বলা যায় যে, দ্বিতীয় সূত্র হইতে সর্বপ্রথম উষ্ণতার বস্তুনিষ্ঠ সংজ্ঞা পাওয়া যায়, এবং ইহারই সাহায্যে উষ্ণতার তন্ত্র-নিরপেক্ষ বা পরম স্কেল স্থির করা সম্ভব হইবে (এই পরিচ্ছেদে 6·15 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)।

(ii) প্রথম সূত্রের প্রসঙ্গে আমরা প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পর্কে আলোচনা করিয়াছি। আমরা দেখিয়াছি যে, প্রথম সূত্র অনুযায়ী এই ধরনের অবিরাম গতি কখনই সম্ভব হইবে না। প্রথম সূত্রের কোনরূপ বিরোধিতা না করিয়াও অন্য একপ্রকারের অবিরাম গতি সম্ভব হইতে পারে। কেবলমাত্র একটি তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া উহার সমস্তটুকুর বিনিময়ে ক্রমাগত কার্য করা সম্ভব হইলে তাহাকে দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি বলা হইবে। কিন্তু দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে কখনই সম্ভব হইবে না।

(iii) প্লাঙ্ক, কেল্‌ভিন ও ক্লসিয়াস প্রত্যেকেই নঞর্থক উক্তিতে দ্বিতীয় সূত্রকে প্রকাশ করিয়াছেন। সেই কারণেই দ্বিতীয় সূত্রের কোন গাণিতিক প্রমাণ দেওয়া সম্ভব নয়। দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি সৃষ্টি করিতে সকল রকমের চেষ্টা ব্যর্থ হইয়াছে— ইহাকেই দ্বিতীয় সূত্রের পরীক্ষামূলক প্রমাণ বলা যাইতে পারে।

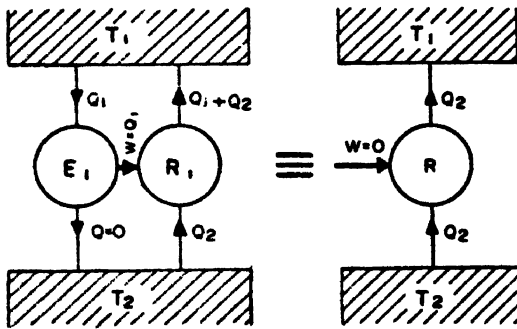
(iv) প্লাঙ্ক-কেল্‌ভিন ও ক্লসিয়াসের বিবৃতির মধ্যে আপাত-দৃষ্টিতে কোন সাদৃশ্য বা যোগাযোগ পরিলক্ষিত হয় না। কিন্তু উহাদের তুল্যতা সহজেই প্রমাণ করা সম্ভব।

6·4. প্লাঙ্ক-কেল্‌ভিন ও ক্লসিয়াসের উক্তির তুল্যতা (Equivalence of Planck-Kelvin and Clausius statements) :

প্লাঙ্ক ও কেল্‌ভিন এঞ্জিনের দৃষ্টিকোণ হইতে দ্বিতীয় সূত্রের অবতারণা করিয়াছেন, পক্ষান্তরে ক্লসিয়াস হিমায়কের দৃষ্টিকোণ হইতে দ্বিতীয় সূত্রকে বিবৃত করিয়াছেন। সেই কারণে এই উভয় প্রকারের বর্ণনা যে পরস্পরের সহিত সম্পূর্ণ তুল্য (equivalent) ও উহারা যে একই প্রাকৃতিক সূত্রকে বিবৃত করে ইহা আপাত-দৃষ্টিতে প্রতীয়মান হয় না। নিম্নলিখিত আলোচনায় এই তুল্যতা প্রমাণ করা হইবে।

দুইটি বিবৃতি পরস্পরের তুল্য এই কথার অর্থ কি? যদি এমন হয় যে, একটি বিবৃতি সত্য হইলে অন্যটি সত্য হইতে পারে বা মিথ্যাও হইতে পারে তবে অবশ্যই বুঝিতে হইবে বিবৃতি-দুইটি পরস্পরের তুল্য হইতে পারে না। যদি

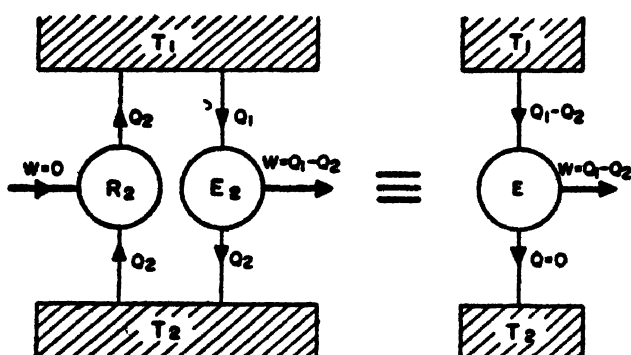
প্রমাণ করা যায় যে, (i) উহাদের যে কোন একটি সত্য হইলে অন্যটি সত্য হইবে, অথবা (ii) উহাদের যে কোন একটি অসত্য হইলে অন্যটি অসত্য হইবে, তবে বুঝিতে হইবে যে, বিবৃতি-দুইটি এমন সম্বন্ধ-বিশিষ্ট যে, হয় উভয় বিবৃতি সত্য, না হয় উভয় বিবৃতি অসত্য। উহাদের একটি সত্য, অন্যটি অসত্য হইবার উপায় নাই। এক্ষেত্রে আমরা বিবৃতি-দুইটিকে পরস্পরের তুল্য বলিব। ইহাই আমাদের তুল্যতার সংজ্ঞা।

1. **মনে করা যাক, প্লাঙ্ক-কেল্‌ভিনের উক্তি অসত্য**—সেক্ষেত্রে আমরা একটি এঞ্জিন E_1-এর অস্তিত্ব কল্পনা করিতে পারি যাহা কোন তাপীয় উৎস (উষ্ণতা T_1) হইতে Q_1 পরিমাণ তাপ সংগ্রহ করিয়া সমস্তটুকুই কার্যে রূপান্তরিত করিতে পারে। অন্যত্র কোন পরিবর্তন সৃষ্টি না করিয়া এঞ্জিনটি কার্য করিবার পরে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসে। এক্ষণে একটি হিমায়ক R_1-এর অস্তিত্ব কল্পনা করা যাক, যাহার সাহায্যে নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎস (উষ্ণতা T_2) হইতে উষ্ণতর তাপীয় উৎসে (উষ্ণতা T_1) তাপ-চালনা করা সম্ভব হয়। হিমায়কটি চালনা করিবার জন্য বাহির হইতে কার্য

চিত্র 6·1

করিতে হয় এবং এঞ্জিন E_1-এর পূর্ণ আবর্তনে যে কার্য করা হইয়াছে হিমায়কের আবর্তনে তাহা সম্পূর্ণরূপে ব্যয়িত হইয়াছে মনে করা যাইতে পারে। প্রসঙ্গতঃ উল্লেখ করা যায় যে, এইভাবে হিমায়কটি চালনা করা হইলে উহা ক্লসিয়াসের সূত্রকে অনুসরণ করিবে। চিত্র (6·1)-এ বামদিকে এঞ্জিন E_1 এবং ডানদিকে হিমায়ক R_1-কে দেখানো হইয়াছে। এই ব্যবস্থায় এঞ্জিন E_1 ও হিমায়ক R_1-এর যৌথ প্রচেষ্টায় নিম্ন উষ্ণতার

উৎস হইতে Q_2 তাপ সংগৃহীত হইয়া উষ্ণতর উৎসে চালিত হইবে এবং এইজন্য বাহির হইতে কোন কার্য করিতে হইবে না। এঞ্জিন ও হিমায়ক উভয়েই আবর্তনের পর প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিবে। ইহাতে ক্লসিয়াসের উক্তি অসত্য প্রমাণিত হইল।

2. মনে করা যাক, ক্লসিয়াসের উক্তি অসত্য—সেক্ষেত্রে হিমায়ক R_2-এর পক্ষে নিম্ন উষ্ণতার (T_2) তাপীয় উৎস হইতে Q_2 পরিমাণ তাপ সংগ্রহ করিয়া উষ্ণতর উৎসে (T_1) ঐ তাপ চালনা করা সম্ভব হইবে। এবং এজন্য কোথাও কোন পরিবর্তন সৃষ্টির প্রয়োজন হইবে না। অর্থাৎ ঐ হিমায়ক চালনা করিতে বাহির হইতে কোন কার্যের প্রয়োজন হয় না। এক্ষণে ঐ তাপীয় উৎস-দুইটির মধ্যে একটি এঞ্জিন E_2 কল্পনা করা যাক। এঞ্জিনটি উহার একটি আবর্তনে উষ্ণতর উৎস হইতে Q_1 তাপ গ্রহণ করিয়া নিম্ন উষ্ণতার উৎসে Q_2 পরিমাণ তাপ বর্জন করিবে (এঞ্জিনে কার্যকরী তন্ত্রের পরিমাণ নিয়ন্ত্রণ করিলে ইহা সম্ভব হয়) এবং $Q_1 - Q_2 = W$ কার্য করিবার পরে প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিবে। এঞ্জিনটি প্লাঙ্ক-

চিত্র 6·2

কেল্‌ভিনের উক্তির যথার্থতা অস্বীকার করে না। চিত্র (6·2)-এ বামদিকে হিমায়ক R_2 এবং ডানদিকে এঞ্জিন E_2-কে দেখানো হইয়াছে। এই ব্যবস্থাতে একটি আবর্তনে এঞ্জিন E_2 ও হিমায়ক R_2 একত্রে উষ্ণতর উৎস হইতে ($Q_1 - Q_2$) পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিয়া উহার সমস্তটুকুকে কার্যে রূপান্তরিত করে। ইহাতে কেল্‌ভিনের উক্তি অসত্য প্রমাণিত হইল।

অতএব দেখা যাইতেছে, উভয় বিবৃতির যে কোন একটি অসত্য হইলে

অন্যটি অসত্য হইবে। অর্থাৎ আমরা বলিতে পারি যে, ক্লসিয়াস ও কেল্‌ভিন উভয়ের বিবৃতি পরস্পরের তুল্য।

6·5. দ্বিতীয় সূত্র ও অনুৎক্রমণীয়তা (Second law and irreversibility) :

তাপগতিতত্ত্বের সূত্রগুলি দৈনন্দিন বাস্তব অভিজ্ঞতা প্রসূত। আমাদের অভিজ্ঞতা বলে যে, প্রকৃতিতে স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তন মাত্রেই অনুৎক্রমণীয় পরিবর্তন এবং প্রত্যেকটি তন্ত্রে নিজ হইতে পরিবর্তন একটি নির্দিষ্ট দিকেই হইতে পারে। তন্ত্রে কোন অনুৎক্রমণীয় পরিবর্তন হওয়ার পর উহাকে পূর্বের অবস্থায় ফিরাইয়া আনিতে গেলে তন্ত্রের বাহিরে যে জগৎ সেখানে — অর্থাৎ পারি-পার্শ্বিক মাধ্যমে কিছু না কিছু পরিবর্তন থাকিয়াই যাইবে। অন্যভাবে বলা যায়, বাহিরের সাহায্য ব্যতীত স্বতঃস্ফূর্ত অনুৎক্রমণীয় পরিবর্তনের পর তন্ত্রের পক্ষে পূর্বের অবস্থায় ফিরিয়া আসা সম্ভব হইবে না। লক্ষ্য করিলে দেখা যাইবে যে, দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী কোন এঞ্জিন সৃষ্টি করিতে পারিলেই অনুৎক্রমণীয় পরিবর্তনের পর অন্যত্র পরিবর্তন না রাখিয়া তন্ত্রকে পর্বাবস্থায় ফিরাইয়া আনা সম্ভব হইত। দুইটি উদাহরণের সাহায্যে এই বক্তব্যকে বুঝানো গেল।

1. মনে করি, তাপীয় বস্তু A ও B-এর উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 ও T_2 এবং $T_1 > T_2$। এই অবস্থাতে A ও B-কে পরস্পরের সংযোগে রাখিলে উভয়কে একত্রে একটি তাপগতীয় তন্ত্র বলিতে পারি। স্বতঃপ্রণোদিতভাবে A হইতে B-তে Q তাপ চালিত হওয়ার পরে A ও B একই উষ্ণতা T-তে পৌঁছাইবে। মনে করি, A ও B-কে একটি তাপ-অন্তরক দেওয়ালের সাহায্যে ঘিরিয়া রাখা হইয়াছে। আমরা যতই অপেক্ষা করি না কেন, পুনরায় A ও B-এর উষ্ণতার কোন তারতম্য হইবে না অথবা B হইতে A-তে তাপ চালিত হইবে না। যদি এমন একটি এঞ্জিন থাকে যাহার একটি আবর্তনে নিম্ন উষ্ণতার উৎস হইতে উষ্ণতর উৎসে তাপ নিক্ষিপ্ত হয় এবং এইজন্য অন্য কোন সাহায্যের প্রয়োজন হয় না বা অন্যত্র কোন পরিবর্তন হয় না, তবে A ও B-এর উষ্ণতা সমান হওয়ার পূর্বমুহূর্তে উহাদের বিচ্ছিন্ন করিবার পর ঐ এঞ্জিনের সাহায্যে A ও B-কে পুনরায় পূর্বের অবস্থায় লইয়া যাওয়া সম্ভব হইবে। কিন্তু এইজন্য অন্যত্র কোথাও কোন পরিবর্তন হইবে না। এই এঞ্জিনটি দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী (ক্লসিয়াসের বিবৃতি)। অর্থাৎ ক্লসিয়াসের বিবৃতি যদি অসত্য হয় তবে অনুৎক্রমণীয় উপায়ে তাপ-পরিবহণের পর অন্য কোন পরিবর্তন না রাখিয়াই তন্ত্রকে প্রাক্-পরিবর্তন

অবস্থাতে ফিরাইয়া আনা সম্ভব হইবে। কিন্তু ইহা অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সংজ্ঞার পরিপন্থী। যেহেতু উৎক্রমনীয় পরিবর্তন একটি প্রান্তিক আদর্শ মনন মাত্র — ইহাকে কখনই বাস্তবে রূপায়িত করা যায় না, তাই ক্লসিয়াসের বক্তব্যের বিরুদ্ধাচরণ করে এমন কোন এঞ্জিন থাকিতে পারে না।

2. আমরা পূর্বেই বলিয়াছি ঘর্ষণের কারণে তাপ-সৃষ্টি একটি অনুৎক্রমনীয় ঘটনা। একটি স্তম্ভকের মধ্যে পিস্টন উপরের প্রান্ত হইতে নিম্নপ্রান্তে গেলে ঘর্ষণের ফলে তাপ উৎপন্ন হইবে। পিস্টন নিম্নপ্রান্ত হইতে ফিরিবার চেষ্টা করিলে ঐ তাপ সংগ্রহ করিয়া কার্য করিতে পারিবে না। মনে করি, সমোষ্ণ প্রক্রিয়ায় স্তম্ভকে গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধি পাইয়াছে। স্তম্ভকটিকে একটি তাপীয় উৎসের উপর বসাইলে ইহা সম্ভব হইবে। প্রসারণের সময় তাপীয় উৎস হইতে $Q = W + h$ তাপ গ্রহণ করিয়া গ্যাস বাহিরে W কার্য করিবে এবং ঘর্ষণের ফলে h পরিমাণ কার্য তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হইবে। প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনিতে গেলে বাহির হইতে $W + h$ কার্য করিতে হইবে —ইহার মধ্যে h পরিমাণ কার্য ঘর্ষণের কারণে তাপ সৃষ্টি করিবে এবং সমোষ্ণ সংনমনের শেষে $Q = W$ পরিমাণ তাপ ঐ উৎসে নিক্ষিপ্ত হইবে (আপাতসাম্যীয় পরিবর্তন চিন্তা করা হইয়াছে)। এই আবর্তনের মোট ফল হইবে— তাপীয় উৎস হইতে h তাপ গ্রহণ করিবার ফলে এবং পিস্টনের উপর বাহির হইতে h কার্য করার দরুন স্তম্ভকগাত্রে ও পিস্টনে $2h$ তাপ সঞ্চিত থাকিবে। এক্ষণে একটি এঞ্জিনের কল্পনা করি, যাহা একটি আবর্তনে স্তম্ভক ও পিস্টন হইতে $2h$ পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিয়া h কার্য করে এবং তাপীয় উৎসে h তাপ নিক্ষেপ করে। ইহা সম্ভব হইলে অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পর তন্ত্রকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা সম্ভব হইবে এবং এজন্য বাহিরে কোন পরিবর্তনের প্রয়োজন হয় না। যেহেতু স্তম্ভক ও উৎসটি একই উষ্ণতায় থাকে, সেই কারণে এঞ্জিনটি দ্বিতীয় সূত্রের বিরুদ্ধাচরণ করিবে (কেল্‌ভিনের বিবৃতি)। অর্থাৎ অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পর অন্য কোথাও কোন পরিবর্তন না রাখিয়া তন্ত্রকে প্রাক্-পরিবর্তন অবস্থাতে ফিরাইতে গেলে দ্বিতীয় সূত্রের বিরুদ্ধাচরণ করিতে হইবে।

বাস্তব জীবনে অনুৎক্রমনীয়তা নিত্য-নৈমিত্তিক অভিজ্ঞতা। তাপ পরিবহণ, ঘর্ষণ ইত্যাদির মধ্য দিয়া যে পরিবর্তন তাহাদের প্রশমিত করিতে বাহিরে কিছু না কিছু পরিবর্তন থাকিয়াই যাইবে—কোনক্রমেই তাহা হইতে অব্যাহতি নাই। অনুৎক্রমনীয়তা তাই দ্বিতীয় সূত্রকে সুদৃঢ় ভিত্তির উপর প্রতিষ্ঠিত করিয়াছে।

একটি ক্ষেত্রেও ইহার ব্যতিক্রম দেখিলে দ্বিতীয় সূত্রের যাথার্থ্য সম্পর্কে সন্দেহের অবকাশ থাকিবে। প্রকৃতপক্ষে বাস্তবে কোন পরিবর্তনই উৎক্রমনীয় উপায়ে অনুষ্ঠিত হওয়া সম্ভব নয়। অন্যভাবে বলা যায়, দ্বিতীয় সূত্রের কারণেই প্রাকৃতিক পরিবর্তন মাত্রেই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন।

6·6. অবিরাম গতি ও তাপগতীয় সূত্র (Perpetual motions and laws of thermodynamics) :

বহিঃস্থ কোন নিয়োজক বা জ্বালানীর সহায়তা ব্যতীত কোন বস্তু বা তন্ত্র ক্রমাগত কার্য করিতে পারে কিনা সেই সম্পর্কে বহুকাল হইতে বৈজ্ঞানিক ও যন্ত্রবিদ্‌গণ বিশেষভাবে অনুসন্ধান করেন। শক্তির সরবরাহ ব্যতীত কার্য করিবার এই রীতিকে প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি (perpetual motion of the first kind) বলা হয়। প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্ভব হইলে কার্য করিবার জন্য শক্তির প্রয়োজন হইত না—এঞ্জিন চালনা করিতে জ্বালানীর আবশ্যকতা বোধ করা যাইত না। বৈজ্ঞানিক ও যন্ত্রবিদ্‌গণের কোন প্রচেষ্টাই ফলপ্রসূ না হওয়াতে এই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায় যে, শক্তির ব্যবহার ব্যতীত কার্য করা সম্ভব নয়। এঞ্জিন কর্তৃক কার্য সম্পাদনে কেবলমাত্র শক্তির রূপান্তর ঘটে—তাপশক্তি যান্ত্রিক শক্তিতে রূপান্তরিত হয় মাত্র। শক্তির সৃষ্টি বা ধ্বংস কোনক্রমেই সম্ভব নয়। প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতির অসম্ভাব্যতাই শক্তির নিত্যতা সূত্রের প্রমাণ এবং শক্তির নিত্যতা সূত্রকে অবলম্বন করিয়া তাপগতিতত্ত্বে প্রথম সূত্রের অবতারণা করা হইয়াছে।

প্রথম সূত্রের কোনরূপ বিরোধিতা না করিয়াও অন্য এক প্রকারের অবিরাম গতি সম্ভব হইতে পারে। কেবলমাত্র একটি তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া উহার সাহায্যে ক্রমাগত কার্য করিতে থাকিলে তাহাকে দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি (perpetual motion of the second kind) বলা হইবে। আমাদের চতুষ্পার্শ্বস্থ সমুদ্রের জলরাশি অফুরন্ত শক্তির উৎস। পৃথিবীর অভ্যন্তরে ভূত্বকের আন্তর-শক্তি হইতে অফুরন্ত শক্তি পাওয়া যায়। কোনক্রমে সমুদ্র জলরাশির উষ্ণতা $1°C$ হ্রাস করিতে পারিলে প্রভূত পরিমাণে তাপশক্তি পাওয়া যাইবে। কোন পরিকল্পিত এঞ্জিন যদি ঐ তাপশক্তির সমস্তটুকুকেই যান্ত্রিক শক্তিতে রূপান্তরিত করে তবে অবশ্যই প্রথম সূত্রের বিরুদ্ধাচরণ করা হইবে না। আমাদের অভিজ্ঞতা বলে যে, দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি কখনই সম্ভব নয়। দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতির অসম্ভাব্যতাই তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্রের সূত্রপাত করিয়াছে।

প্রথম ও দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি হইতে সম্পূর্ণ ভিন্ন এক অবিরাম গতির অস্তিত্ব কল্পনা করা যাইতে পারে। অক্ষ-নাভিতে ঘর্ষণজাত বল ক্রিয়া না করিলে (in absence of frictional force at the bearing) এবং বাত্যাহত (air damped) না হইলে ঘূর্ণন-চক্রের অবিরাম গতি সম্ভব হয়। গতিজাড্যের দরুণ ঘূর্ণন-চক্রের এই অবিরাম গতিকে তৃতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি (perpetual motion of the third kind) বলা হয়। স্মরণ রাখা প্রয়োজন যে, তৃতীয় শ্রেণীর এই অবিরাম গতি তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র ও দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী নয় বা কোন নিয়ম বহির্ভূত গতি নয়। প্রথম ও দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি যথাক্রমে প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী বলিয়া কখনই সম্ভব নয়—কিন্তু তৃতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্ভব। ইহাতে যন্ত্র কোন কার্য করিবে না। একটি নির্দিষ্ট শক্তি লাভ করিয়া যন্ত্রটি জাড্যের নিয়ম অনুযায়ী ক্রমাগত ঘুরিতে থাকে। একটি ঘর্ষণহীন এঞ্জিন ও হিমায়ককে পরস্পরের সহিত যুক্ত করিয়া এইরূপ অবিরাম গতি সৃষ্টি করা যাইতে পারে। এঞ্জিনটি T_1-উষ্ণতার উৎস হইতে Q_1 তাপ গ্রহণ করিবে এবং হিমায়কটি উহাতে Q_1 তাপ বর্জন করিবে। পক্ষান্তরে এঞ্জিন T_2-উষ্ণতার উৎসে Q_2 তাপ বর্জন করিবে ও হিমায়ক উহা হইতে Q_2 তাপ গ্রহণ করিবে। ইহার ফলে তাপীয় উৎসে কোন পরিবর্তন হইবে না, এবং এই প্রচেষ্টায় এঞ্জিন ও হিমায়ক মিলিতভাবে কোন কার্য করিবে না। শুধু জাড্যের কারণে উহারা ক্রমাগত চলিতে থাকিবে। একই কারণে একটি ডায়নামো ও বৈদ্যুতিক মোটরকে (উভয় ক্ষেত্রেই ঘর্ষণজাত বল অনুপস্থিত) একত্রে জুড়িয়া দিলে উহাদের অবিরাম গতি সম্ভব হইবে। চুম্বক বলক্ষেত্রে ডায়নামো-কুণ্ডলীর ঘূর্ণনে যে তড়িৎপ্রবাহ সৃষ্টি হইবে তাহারই সাহায্যে মোটরটিকে চালনা করা যাইবে, মোটরটি আবার ডায়নামো-কুণ্ডলীকে ঘুরাইতে পারিবে। উহারা একত্রে কোন কার্য করিবে না। কেবলমাত্র গতিজাড্যের কারণে প্রত্যেকেই ঘুরিতে থাকিবে।

6·7. দ্বিতীয় সূত্রের বৈধতা ও ম্যাক্সওয়েলের ভূতের পরীক্ষা (Maxwell's demon) :

দ্বিতীয় সূত্রের আলোচনাকালে বিশেষভাবে উল্লেখ করা হইয়াছে যে, ঐ সূত্রের গাণিতিক প্রমাণ সম্ভব নয়। এই সূত্র নঞর্থক বলিয়া সরাসরি পরীক্ষার সাহায্যে ইহাকে প্রমাণ করা সম্ভব হয় না। দ্বিতীয় সূত্র যথার্থ নয় চিন্তা করিলে কেবলমাত্র বাস্তব অভিজ্ঞতা বিরোধী অবস্থায় উপনীত হইতে হয়

—ইহাকেই দ্বিতীয় সূত্রের প্রমাণ বলা যায়। কিন্তু ম্যাক্সওয়েল কাল্পনিক এক পরীক্ষার সাহায্যে প্রমাণ করিতে চেষ্টা করেন যে, আণবীক্ষণিক পর্যবেক্ষণ (microscopic observation) সম্ভব হইলে দ্বিতীয় সূত্র অসত্য হইতে পারে। এই পরীক্ষায় ম্যাক্সওয়েল আণবীক্ষণিক পর্যবেক্ষণ করিতে পারে এরূপ একটি ভূতের (demon) কল্পনা করেন। সেইজন্য ইহাকে ম্যাক্সওয়েলের ভূতের পরীক্ষা বলা হয়।

মনে করা যাক, গ্যাস-ভর্তি কোন পাত্রকে রুদ্ধতাপ-দেওয়ালের সাহায্যে দুটি অংশে বিভক্ত করা হইয়াছে। ধরা যাক, A_1 অংশে গ্যাসের উষ্ণতা T_1 এবং A_2 অংশে গ্যাসের উষ্ণতা T_2 এবং $T_1 > T_2$। মনে করি, ঐ রুদ্ধতাপ-দেওয়ালে অণু-পরিমাণ একটি ছিদ্র রহিয়াছে এবং ঘর্ষণহীন একটি জানালার সাহায্যে ইচ্ছামতো ঐ ছিদ্রকে খোলা বা বন্ধ করা যাইতে পারে। জানালা খোলা রাখিলে গ্যাস-অণু ঐ ছিদ্রের মধ্য দিয়া এক অংশ হইতে অন্য অংশে যাইতে পারিবে। একটি ভূত ঐ জানালার ধারে বসিয়া সময়মতো ঐ জানালাকে খুলিয়া দেয় অথবা বন্ধ করে।

এক্ষণে A_1 অংশে গ্যাসের উষ্ণতা T_1 এবং অণুগুলির গতিবেগের গড় c_1, পক্ষান্তরে A_2 অংশে গ্যাসের উষ্ণতা T_2 এবং গতিবেগের গড় c_2। এক্ষেত্রে $c_1 > c_2$ হইবে। গ্যাসের আণবিক গতিতত্ত্ব হইতে জানা আছে যে, A_1 অংশে c_1 অপেক্ষা কম ও বেশী গতিবেগসম্পন্ন উভয় প্রকারের অণু বর্তমান। একই কারণে A_2 অংশে c_2 অপেক্ষা বেশী ও কম গতিবেগসম্পন্ন অণু থাকিতে পারে। এক্ষণে A_1 অংশে c_2 অপেক্ষা কম গতিবেগসম্পন্ন কোন অণু জানালার কাছে আসিবা মাত্র ভূত জানালা খুলিয়া ধরে এবং ঐ অণু A_2 অংশে প্রবেশ করে। আবার A_2 অংশে c_1 অপেক্ষা অধিক গতিবেগসম্পন্ন অণু জানালার নিকটবর্তী হওয়া মাত্র ভূত জানালা খুলিয়া উহাকে A_1 অংশে যাইতে সাহায্য করে। এইভাবে ভূত কিছু সময়ের জন্য সক্রিয় থাকিবার পরে A_1 অংশে অণুর গড়-গতিবেগ c_1 অপেক্ষা অধিক হইবে এবং A_2 অংশে অণুর গড়-গতিবেগ c_2 অপেক্ষা কম হইবে। অণুর গতিবেগের গড় গ্যাসের উষ্ণতার সমানুপাতিক বলিয়া এই প্রক্রিয়ায় A_1 অংশে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে এবং A_2 অংশে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পাইবে, বলা যাইতে পারে। ভূতের সক্রিয়তায় নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎস A_2 হইতে উষ্ণতর তাপীয় উৎস A_1-এ তাপ চালিত হইবে। বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে, জানালাটি ঘর্ষণ-বিহীন হওয়ার দরুন জানালা খোলা ও বন্ধের কাজে কোন

শক্তি ব্যয় হয় না, ফলে অন্যত্র কোন পরিবর্তন হয় না। ম্যাক্সওয়েলের এই কাল্পনিক পরীক্ষার অন্যত্র কোন পরিবর্তন সৃষ্টি না করিয়া কম উষ্ণতার উৎস হইতে উষ্ণতর উৎসে তাপ চালিত হইবে। ইহা অবশ্যই দ্বিতীয় সূত্রের (ক্লসিয়াসের বিবৃতি) পরিপন্থী। প্রশ্ন জাগিবে, ইহা কি করিয়া সম্ভব হইল ?

ম্যাক্সওয়েলের পরীক্ষায় গ্যাসের অণুর অস্তিত্ব স্বীকার করা হইয়াছে। আমরা জানি কেবলমাত্র চাক্ষুষ বর্ণনাকে ভিত্তি করিয়া তাপগতিতত্ত্বের বিস্তার ঘটিয়াছে। এই কারণে মনে হইতে পারে যে, তাপগতিতত্ত্বের গঠন-কাঠামোতে যেহেতু আণবীক্ষণিক বর্ণনার (microscopic description) কোন স্থান নাই সেই কারণে দ্বিতীয় সূত্র কেবলমাত্র চাক্ষুষ বর্ণনা সাপেক্ষে সত্য। এই কারণেই তাপগতীয় সূত্রকে পরিসাংখ্যিক সূত্র (statistical law) বলা হয়।

ব্রিলোয়াঁ (Brillouin) ও সিলার্ড (Szillard) পুঙ্খানুপুঙ্খ বিচারে ম্যাক্সওয়েলের পরীক্ষায় অনুপপত্তির (fallacy) সন্ধান পান। কোন গ্যাস অণুকে A_1 অংশ হইতে A_2 অংশে অথবা A_2 অংশ হইতে A_1 অংশে চালিত করিবার পূর্বে ভূতটি অবশ্যই গ্যাস-অণুর গতিবেগ সম্পর্কে স্থির নিশ্চয় হইবে। গ্যাস-অণুর গতিবেগ স্থির করিতে অবশ্যই কোন পরীক্ষার সাহায্য লইতে হইবে। যেমন, গ্যাস-অণুর উপর আলো ফেলিয়া উহার গতিবেগ স্থির করা যাইতে পারে। কিন্তু সেক্ষেত্রে অবশ্যই শক্তি ব্যয় হইবে। অন্য কোন পদ্ধতিতে গ্যাস-অণুর গতিবেগ নির্ণয় করিতেও অনুরূপভাবে শক্তির প্রয়োজন হইবে। সেই কারণে ম্যাক্সওয়েলের পরীক্ষায় কোন শক্তিক্ষয় ব্যতীত উষ্ণতর উৎসে তাপ চালিত হইয়াছে—একথা বলা যায় না। উপরোক্ত পরীক্ষায় আপাত-দৃষ্টিতে দ্বিতীয় সূত্র বিঘ্নিত হইয়াছে মাত্র। কিন্তু বিশেষ পর্যালোচনা করিলে দেখা যায় যে, চাক্ষুষ বর্ণনার সাহায্যে তাপগতিতত্ত্বের সূচনা হইয়াছে বটে, কিন্তু আণবীক্ষণিক বিচারে এই সূত্র একইভাবে প্রযোজ্য।

6·8. তাপীয় এঞ্জিন (Heat engine) : যে কোন তাপীয় এঞ্জিনের মূল লক্ষ্য হইবে তাপকে যান্ত্রিক কার্যে রূপান্তরিত করা। দ্বিতীয় সূত্র হইতে জানিতে পারা যায় যে, কোন তাপীয় উৎস হইতে তাপ গ্রহণ করিয়া উহাকে সম্পূর্ণরূপে কার্যে রূপান্তরিত করা কোনক্রমেই সম্ভব নয়। সংগৃহীত শক্তির একটি অংশের বিনিময়ে কার্য সম্পন্ন হইতে পারে। এঞ্জিনের গঠন-কৌশল সম্পর্কে বিশদ আলোচনার সূত্রপাত না করিয়া

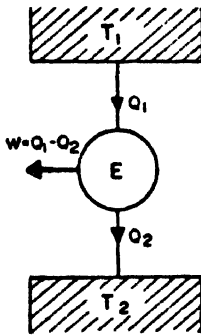
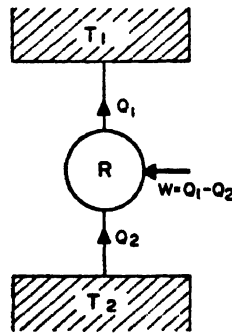
সাধারণভাবে বলা যায় যে, প্রত্যেকটি এঞ্জিনই তিনটি বিশেষ অংশের সমন্বয়ে গঠিত।

এই প্রধান তিনটি অংশ হইবে—

(i) উষ্ণতর তাপীয় উৎস—প্রভব বা তাপ-প্রদায়ক (source),

(ii) নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎস—খাদ বা তাপ-গ্রাহক (sink),

(iii) কার্যকরী বস্তু বা কার্যকরী তন্ত্র (working substance)।

এঞ্জিনের প্রতিটি আবর্তনে এঞ্জিনের অভ্যন্তরে কার্যকরী তন্ত্র উষ্ণতর উৎস বা 'প্রভব' হইতে তাপ গ্রহণ করিয়া উহার একাংশের বিনিময়ে কার্য করে, বাকি অংশ খাদে নিক্ষিপ্ত হয়। কার্যকরী তন্ত্র নিজে আবর্তনের পর পূর্বের অবস্থায় ফিরিয়া আসে এবং এঞ্জিনটি পরবর্তী চক্রের জন্য প্রস্তুত হয়। এঞ্জিনের কার্যক্রম আলোচনা করিবার সময় তাপ-প্রদায়ক ও তাপ-গ্রাহক উভয়েরই তাপগ্রাহিতা অসীম বলিয়া অনুমান করা হয়। এই কারণে তাপ-বর্জনে (প্রদায়কের) ও তাপ-গ্রহণে (গ্রাহকের) উষ্ণতার কোন তারতম্য হয় না।

চিত্র 6·3 চিত্র 6·4

এঞ্জিনের কার্যক্রম উহার কার্যকরী তন্ত্রের প্রকৃতি এবং তন্ত্র বিভিন্ন পরিবর্তনের ফলে কিভাবে আবর্তিত হইবে তাহার উপর নির্ভর করে। সাধারণভাবে আবর্তনের প্রতিটি পর্যায়ে কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন আপাতসাম্যীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হইয়াছে মনে করিলে কার্যকরী তন্ত্রের আবর্তনকে সূচক চিত্রের সাহায্যে দেখানো যাইতে পারে। যেহেতু আবর্তন অন্তে কার্যকরী তন্ত্র প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসে সেই কারণে সূচক চিত্রে একটি আবদ্ধ ক্ষেত্র উৎপন্ন হইবে। এই আবদ্ধ অংশের ক্ষেত্রফল প্রতিটি

আবর্তনে এঞ্জিন কর্তৃক সম্পাদিত কার্যের পরিমাণ নির্দেশ করে (5·6 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)। মনে করি,

উষ্ণতর তাপীয় উৎস হইতে তন্ত্র কর্তৃক গৃহীত তাপ $= Q_1$,

নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎসে বর্জিত তাপ $= Q_2$,

এবং প্রতিটি আবর্তনে এঞ্জিন কর্তৃক সম্পাদিত কার্য $= W$।

প্রথম সূত্র অনুসারে $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$

যেহেতু আবর্তনে তন্ত্র প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসে $\Delta U = 0$। গৃহীত তাপকে ধনাত্মক রাশি এবং বর্জিত তাপকে ঋণাত্মক রাশি ধরিলে,

$$Q_1 - Q_2 = W$$

এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা (efficiency) $\eta = \dfrac{W}{Q_1} = 1 - \dfrac{Q_2}{Q_1}$

লক্ষ্য করিবার বিষয়, $\eta < 1$, কারণ গৃহীত তাপের কেবলমাত্র একটি অংশই কার্যে রূপান্তরিত হইয়া থাকে। কার্যকরী তন্ত্রের পরিমাণ বৃদ্ধি করিয়া W এবং Q_1 বৃদ্ধি করা যাইতে পারে, কিন্তু সেক্ষেত্রে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা একই থাকিবে।

এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা নিম্নলিখিত বিষয়গুলির উপর নির্ভর করে—

(i) কার্যকরী তন্ত্রের প্রকৃতি (nature of the working substance),

(ii) তাপীয় উৎস-দুটির উষ্ণতা,

এবং (iii) এঞ্জিনের পূর্ণ আবর্তনে কার্যকরী তন্ত্রের সম্ভাব্য পরিবর্তন (nature of the working cycle)।

6·9. হিমায়ক (Refrigerator) : এঞ্জিন উষ্ণতর উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া উহার একাংশকে কার্যে রূপান্তরিত করে এবং বাকি অংশ নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎসে নিক্ষিপ্ত হয়। সংগৃহীত তাপ অপেক্ষা বর্জিত তাপের পরিমাণ সকল ক্ষেত্রেই কম থাকে। হিমায়কের কার্যক্রম এঞ্জিনের কার্যক্রমের সম্পূর্ণ বিপরীত। হিমায়কের মূল লক্ষ্য হইবে ক্রমাগত তাপ শোষণের দ্বারা কোন তাপীয় বস্তুর উষ্ণতা হ্রাস করা।

হিমায়কের কার্যক্রমে, কার্যকরী তন্ত্র নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করে, তন্ত্রের উপর বাহির হইতে কার্য করা হয় এবং তন্ত্র

উষ্ণতর উৎসে তাপ বর্জন করে। এক্ষেত্রে বর্জিত তাপ গৃহীত তাপের চেয়ে বেশী হইবে। মনে করি,

নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে গৃহীত তাপ $= Q_2$,

তন্ত্রের উপর সম্পাদিত কার্য $= W$,

এবং উষ্ণতর তাপীয় উৎসে বর্জিত তাপ $= Q_1 = Q_2 + W$।

হিমায়কের কৃতি-গুণাঙ্ক (coefficient of performance)

$$\text{Cop} = \varphi = \frac{\text{তন্ত্র কর্তৃক গৃহীত তাপ}}{\text{তন্ত্রের উপর সম্পাদিত কার্য}} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

হিমায়কের লক্ষ্য হইবে বাহির হইতে ন্যূনতম কার্য করিয়া যাহাতে সর্বাধিক পরিমাণে তাপ-চালনা করা সম্ভব হয়। গৃহে ব্যবহৃত হিমায়কের ক্ষেত্রে বৈদ্যুতিক মোটরের সাহায্যে কার্য করা হয়। বাহির হইতে কার্য না করিয়া যদি ক্রমাগত একটি তাপীয় বস্তুকে শীতল করা সম্ভব হইত তবে হিমায়ক ব্যবহারের জন্য দৈনন্দিন ব্যয়ের কোন প্রশ্ন উঠিত না। ক্লাসিয়াসের বিবৃতি অনুযায়ী ইহা সম্ভব নয়। চিত্র (6·3) ও চিত্র (6·4) যথাক্রমে এঞ্জিন ও হিমায়কের কার্যক্রম নির্দেশ করে। পরবর্তী অংশে বিশদভাবে এঞ্জিন ও হিমায়ক সম্পর্কে আলোচনা করা হইবে।

6·10. কার্নো এঞ্জিন (Carnot engine): পূর্বের আলোচনা হইতে আমরা জানিতে পারিয়াছি যে, এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কোনক্রমেই একের অধিক হইবে না। কোন এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা এক (one) বলিতে আমরা বুঝি যে, এঞ্জিনের প্রতিটি আবর্তনে তাপীয় উৎস হইতে কার্যকরী তন্ত্র যে পরিমাণ তাপ সংগ্রহ করে তাহার সমস্তটুকুই কার্যে রূপান্তরিত হয়—দ্বিতীয় কোন উৎসে তন্ত্র তাপ বর্জন করে না। দ্বিতীয় সূত্র হইতে আমরা জানিতে পারিয়াছি যে, ইহা কোনক্রমেই সম্ভব নয়। বাস্তবক্ষেত্রে, এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা এক অপেক্ষা কম হইবে—সংগৃহীত তাপের একটি অংশ কেবলমাত্র কার্য হিসাবে ব্যবহার করা যাইতে পারে।

প্রকৃতপক্ষে দেখা গিয়াছে যে, প্রত্যেকটি এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা একের চেয়ে অনেক কম। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, বাষ্পীয় এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা 25% (অর্থাৎ $\eta = 0·25$) এবং পেট্রোল এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা 50% বা $\eta = 0·50$। প্রথম দিকে অনুমান করা হইয়াছিল যে, কার্যকরী তন্ত্র পরিবর্তন করিয়া অথবা এঞ্জিন-চক্রের তারতম্য ঘটাইয়া এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা

সহজেই বাড়ানো যাইতে পারে। কিন্তু বাস্তব অভিজ্ঞতা বলে যে, এই উপায়ে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা উল্লেখযোগ্য ভাবে বৃদ্ধি করা সম্ভব নয়।

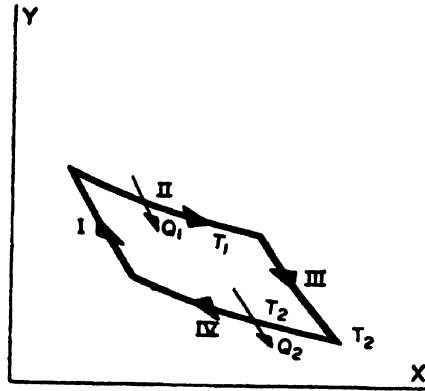
এই বিষয়ে ফরাসী যন্ত্রবিদ্ কার্নো পুঙ্খানুপুঙ্খ বিশ্লেষণের সাহায্যে একটি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে উপনীত হন। কার্নোর এই সিদ্ধান্তটি হইল—কোন এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা যে তাপীয় উৎসদ্বয়ের সঙ্গে তাপ-বিনিময় করিয়া এঞ্জিন কার্য করে তাহাদের উষ্ণতার উপর অতিমাত্রায় নির্ভরশীল।

তাত্ত্বিক আলোচনার সাহায্যে কার্নো একটি আদর্শ এঞ্জিনের পরিকল্পনা করিতে সক্ষম হন। কার্নোর নামানুসারে এই আদর্শ এঞ্জিনকে কার্নো এঞ্জিন বলা হয়। কার্নো পরিকল্পিত এই এঞ্জিনে আবর্তনের প্রতিটি পর্যায়ে কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হয়। প্রমাণ করা যায়, নির্দিষ্ট উষ্ণতার দুইটি তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্যরত অন্য যে কোন এঞ্জিনের তুলনায় কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা বেশী। অর্থাৎ কার্নো এঞ্জিন অপেক্ষা অধিকতর যান্ত্রিক-দক্ষতা সম্পন্ন কোন এঞ্জিন ঐ উৎসদ্বয়ের সহিত তাপ বিনিময় করিয়া আবর্তিত হইতে পারে না। নিম্নে কার্নোর এই আদর্শ এঞ্জিনের আবর্তন সম্পর্কে বিশদভাবে আলোচনা করা হইল।

অন্য যে কোন এঞ্জিনের ন্যায় কার্নো এঞ্জিনের ক্ষেত্রেও একটি কার্যকরী তন্ত্র এবং ভিন্ন উষ্ণতার দুইটি তাপীয় উৎসের প্রয়োজন হইবে। কার্নো এঞ্জিনের মূল বৈশিষ্ট্য বা অন্য এঞ্জিনের সঙ্গে কার্নো এঞ্জিনের মূল পার্থক্য এই যে, কার্নো এঞ্জিনের ক্ষেত্রে আবর্তনের প্রতিটি পর্যায়ে কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হয়। এঞ্জিনের কার্যকরী তন্ত্র কি হইবে তাহার উপর কোন বিধি-নিষেধ থাকে না।** ভিন্ন ভিন্ন কার্যকরী তন্ত্র ব্যবহৃত হইলেও প্রত্যেকটি কার্নো এঞ্জিনের মূল কার্যপদ্ধতি এক এবং অভিন্ন।

সাধারণভাবে বলা যায় যে, কার্নো এঞ্জিনের একটি আবর্তনে উহার কার্যকরী তন্ত্র চারিটি সুনির্দিষ্ট পর্যায়ে পরিবর্তিত হইয়া থাকে। যেহেতু আমাদের আলোচনায় কার্যকরী তন্ত্র সম্পর্কে কোন উল্লেখ করা হইতেছে না সেই কারণে এই এঞ্জিনকে সাধারণ কার্নো এঞ্জিন বলিব।

** অধিকাংশ ক্ষেত্রেই কার্নো এঞ্জিনের উপস্থাপনায় আদর্শ গ্যাস ব্যবহৃত এঞ্জিনের কার্যপদ্ধতি আলোচিত হইয়া থাকে। এই কারণে ছাত্রদের মনে এরূপ ধারণা জন্মাইতে পারে যে, কার্নো এঞ্জিনের কার্যকরী তন্ত্র বুঝিবা কেবলমাত্র আদর্শ গ্যাস। সতর্ক করা যাইতেছে যে, ইহা একটি মারাত্মক রকমের ভুল ধারণা।

কার্নো এঞ্জিন-চক্রে চারিটি পর্যায়—আমাদের এই আলোচনায় এঞ্জিন চলাকালে যে কোন একটি পূর্ণ আবর্তনের কথা চিন্তা করা হইবে। প্রথমেই অনুমান করি যে, প্রারম্ভিক অবস্থায় কার্নো এঞ্জিনের কার্যকরী তন্ত্র তাপ-গ্রাহক বা খাদের সহিত একই উষ্ণতায় থাকে। এঞ্জিনের একটি আবর্তনে উহার কার্যকরী তন্ত্র নিম্নবর্ণিত উপায়ে পরিবর্তিত হইবে—

চিত্র 6·5

1. **রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তন**—কার্যকরী তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে যাহাতে তাপ-বিনিময় হইতে না পারে সেইজন্য উহাদের মধ্যে একটি তাপ-অন্তরক দেওয়াল রাখা হইবে। কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে এমনভাবে অনুষ্ঠিত হইবে যে তন্ত্রের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। তন্ত্রের উষ্ণতা প্রভব বা তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতার সমান হওয়ার পর এই পর্যায়ে আর কোন পরিবর্তন হইবে না। এই সময়ে তন্ত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সহিত কোন প্রকার তাপ-বিনিময় করে না। মনে করি, এই পর্যায়ে সম্পাদিত কার্য W_1।

2. **প্রভবের উষ্ণতায় সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তন**—এই পর্যায়ে পরিবর্তন শুরু হওয়ার পূর্বে কার্যকরী তন্ত্র প্রভবের উষ্ণতায় পৌঁছিয়াছে। দ্বিতীয় পর্যায়ে পরিবর্তন আরম্ভ হওয়ার পূর্বে অন্তরক দেওয়ালটিকে সরাইয়া ফেলিয়া কার্যকরী তন্ত্র ও তাপ-প্রদায়কের মধ্যে সংযোগ স্থাপিত হইবে। এই ব্যবস্থায় তন্ত্র ও প্রভবের মধ্যে তাপ-বিনিময় হইতে পারে। তন্ত্রের পরিবর্তন এই পর্যায়ে এমনভাবে অনুষ্ঠিত হইবে যাহাতে তন্ত্র আপাত-সাম্যে থাকিয়া স্থির উষ্ণতায় তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করে এবং উহাকে

সম্পূর্ণরূপে কার্যে রূপান্তরিত করে। মনে করা যাক, এই পর্যায়ে গৃহীত তাপ Q_1 এবং সম্পাদিত কার্য W_2।

3. **রুদ্ধতাপ উৎক্রমণীয় পরিবর্তন**—এই পর্যায়ে অন্তরক দেওয়ালটির সাহায্যে কার্যকরী তন্ত্রকে পুনরায় পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে বিচ্ছিন্ন করা হইবে। তন্ত্রের রুদ্ধতাপ উৎক্রমণীয় পরিবর্তন এই সময়ে এমনভাবে অনুষ্ঠিত হইবে যে তন্ত্রের উষ্ণতা হ্রাস পায়। তন্ত্রের উষ্ণতা হ্রাস পাইয়া পুনরায় খাদের উষ্ণতার সঙ্গে সমান না হওয়া পর্যন্ত এই পরিবর্তন চলিতে দেওয়া হইবে। তন্ত্র খাদের উষ্ণতায় ফিরিয়া আসা মাত্র তন্ত্রে এইভাবে আর কোন পরিবর্তন হইতে দেওয়া হইবে না। এই পর্যায়ে তন্ত্র তাপ-বিনিময় করিবে না। মনে করি, এই সময়ে তন্ত্র W_3 কার্য করে।

4. **খাদের উষ্ণতায় সমোষ্ণ উৎক্রমণীয় পরিবর্তন**—এই পর্যায়ের সূচনায় অন্তরক দেওয়ালটিকে সরাইয়া ফেলিয়া কার্যকরী তন্ত্র ও খাদের মধ্যে সংযোগ স্থাপিত হইবে। এই ব্যবস্থায় উভয়ের মধ্যে তাপ-বিনিময় হইতে পারে। স্থির উষ্ণতায় আপাত-সাম্যে থাকিয়া তন্ত্র খাদে তাপ বর্জন করিয়া প্রারম্ভিক অবস্থায় পৌঁছাইবার পর কার্যকরী তন্ত্রের আবর্তন (cycle) সম্পূর্ণ হইবে। মনে করা যাক, এই পর্যায়ে খাদে নিক্ষিপ্ত তাপ Q_2 এবং সম্পাদিত কার্য W_4।

কার্নো এঞ্জিনের একটি আবর্তন সাধারণ সূচক চিত্র (চিত্র 6·5)-এ দেখানো হইয়াছে। সূচক চিত্রটি প্রকৃতপক্ষে কার্যকরী তন্ত্রের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। চিত্রটি কোন বিশেষ তন্ত্রের অস্তিত্ব কল্পনা না করিয়া সাধারণভাবে অঙ্কিত হইয়াছে।

এঞ্জিনের একটি আবর্তনে মোট কার্য

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = Q_1 - Q_2$$

উল্লেখ করা যায় যে, W_1, W_2, W_3 ও W_4 সকলেই ধনাত্মক রাশি হইতে পারে না।

$$\text{এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা } \eta = \frac{W}{Q_1}$$

কার্নো এঞ্জিনের বৈশিষ্ট্য—

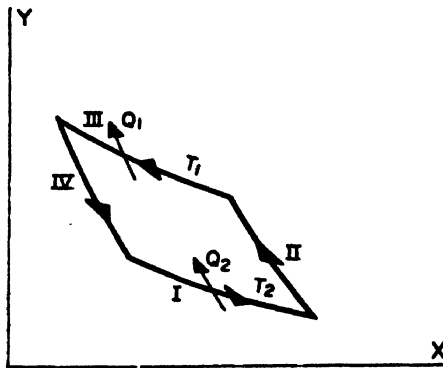
1. কার্নো এঞ্জিন কেবলমাত্র দুইটি তাপীয় উৎসের সহিত তাপ-বিনিময়ে উৎক্রমণীয় পদ্ধতিতে কার্য করে।

2. কার্নো এঞ্জিনে সমস্ত তাপ একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (প্রভবের উষ্ণতায়) উৎক্রমনীয় উপায়ে সংগৃহীত হইয়া থাকে। সম্পাদিত কার্যের অতিরিক্ত তাপ একই ভাবে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় খাদে নিক্ষিপ্ত হয়।

3. আবর্তনের প্রতিটি পর্যায়ে তন্ত্রের পরিবর্তন অবশ্যই উৎক্রমনীয় উপায়ে হইবে। কার্নো এঞ্জিন-চক্রকে সেই কারণে উৎক্রমনীয় চক্র বলা হয়।

এই সকল বৈশিষ্ট্যের উল্লেখ করিয়া কার্নো এঞ্জিনের জন্য একটি সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে। যে এঞ্জিন, উহার প্রতিটি আবর্তনে, কেবলমাত্র দুইটি স্থির উষ্ণতার তাপীয় উৎসের সহিত তাপ-বিনিময় করিয়া উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে কার্য করিতে থাকে, তাহাকে কার্নো এঞ্জিন বলা হইবে।

উল্লেখ করা যায় যে, তন্ত্রের প্রকৃত উৎক্রমনীয় পরিবর্তন যেহেতু কখনই সম্ভব নয়, সেই কারণে কার্নো এঞ্জিনের বাস্তব রূপায়ণে বিচ্যুতি থাকিয়া যাইবে। কার্নো এঞ্জিন প্রকৃতপক্ষে একটি কাল্পনিক আদর্শ।

6·11. কার্নো হিমায়ক (Carnot refrigerator): কার্নো এঞ্জিন উৎক্রমনীয় এঞ্জিন বলিয়া উহা একটি উভমুখী এঞ্জিন এবং সেই কারণে এঞ্জিন-চক্রটি বিপরীতক্রমেও আবর্তিত হইতে পারে। সেক্ষেত্রে, এঞ্জিন-চক্রে যে পর্যায়ে তাপ সংগৃহীত হয়, হিমায়ন-চক্রে তখন তাপ নিক্ষিপ্ত হইবে।

চিত্র 6·6

পক্ষান্তরে, এঞ্জিন-চক্রে যে পর্যায়ে তাপ বর্জন করা হয়, হিমায়ন-চক্রে সেখানে তাপ গ্রহণ করা হইবে। এঞ্জিন নিজে কার্য করে কিন্তু হিমায়কের উপর বাহির

হইতে কার্য করা হয়। এইভাবে বিপরীত মুখে এঞ্জিন-চক্রটি আবর্তিত হইলে এঞ্জিনটি নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া উষ্ণতর উৎসে তাপ বর্জন করিবে। এঞ্জিনের বিপরীতমুখী কার্নো-চক্রকে কার্নো হিমায়ন-চক্র এবং ঐ এঞ্জিনকে কার্নো হিমায়ক বলা হইবে। উল্লেখ করা যায় যে, এক্ষেত্রে গৃহীত তাপ অপেক্ষা বর্জিত তাপ বেশী হইবে। বাহির হইতে যে পরিমাণ কার্য করা হয় উহা তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হওয়ার ফলে ইহা সম্ভব হয়। সাধারণ সূচক চিত্রে (চিত্র 6·6)-এ কার্নো হিমায়ন-চক্র দেখানো হইল। সূচক চিত্রটি প্রকৃতপক্ষে কার্যকরী তন্ত্রের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে।

কার্নো হিমায়কের বৈশিষ্ট্য—

1. কার্নো হিমায়ক একটি বিপরীতমুখী কার্নো এঞ্জিন।

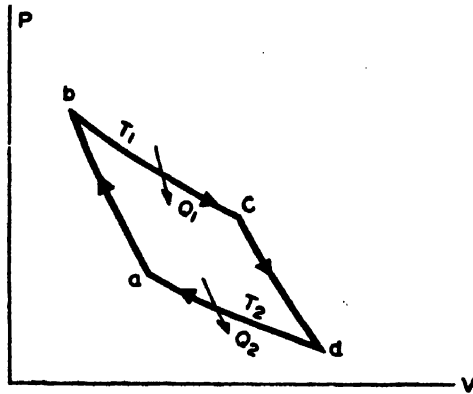
2. কার্নো হিমায়ক কেবলমাত্র স্থির উষ্ণতার দুইটি তাপীয় উৎসের সঙ্গে তাপ বিনিময় করিয়া আবর্তিত হয়।

3. হিমায়ন চক্রের বিভিন্ন পর্যায়ে তন্ত্রের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় উপায়ে অনুষ্ঠিত হয়।

6·12. বিভিন্ন প্রকারের কার্নো এঞ্জিন (Carnot engine with different working substances) : পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কার্নো এঞ্জিনে কার্যকরী তন্ত্রের কোন স্থিরতা নাই। নিম্নে কয়েকটি ক্ষেত্রে সূচক চিত্রের সাহায্যে বিভিন্ন কার্যকরী তন্ত্রের জন্য কার্নো এঞ্জিন-চক্র বর্ণনা করা হইল।

(*a*) গ্যাস-ব্যবহৃত কার্নো এঞ্জিন—কার্যকরী তন্ত্র যেকোন গ্যাস (আদর্শ গ্যাস হইবে এমন কোন বাধ্যবাধকতা নাই)। মনে করি, এঞ্জিন-চক্রের প্রারম্ভিক অবস্থায় ঐ গ্যাসের চাপ ও আয়তন সূচক চিত্র (6·7)-এ a বিন্দু দ্বারা নির্দিষ্ট হইয়াছে। এক্ষেত্রে যে চারিটি পর্যায়ে কার্নো এঞ্জিনের আবর্তন সম্পূর্ণ হয় তাহা হইতেছে—

1. $a \rightarrow b$, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সংনমন। গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। গ্যাসের উপর বাহির হইতে কার্য করা হইবে।

2. $b \rightarrow c$, সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় প্রসারণ। তাপীয় উৎস হইতে তন্ত্র তাপ সংগ্রহ করিবে। গ্যাস এই পর্যায়ে কার্য করিবে।

চিত্র 6·7

3. $c \rightarrow d$, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণ। গ্যাস প্রারম্ভিক উষ্ণতায় ফিরিয়া আসিয়াছে। এই পর্যায়ে গ্যাস কার্য করিয়াছে।

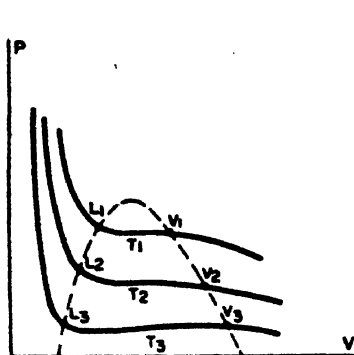
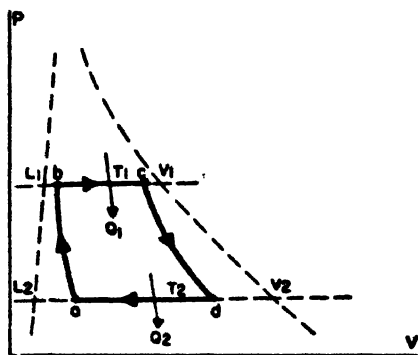
4. $d \rightarrow a$, সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় সংনমন। গ্যাস প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিবে। এই পর্যায়ে গ্যাসের উপর বাহির হইতে কার্য করা হইবে এবং গ্যাস খাদে তাপ বর্জন করিবে।

এই পরিচ্ছেদে পরবর্তী অংশে আদর্শ গ্যাস কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করা হইবে।

(*b*) **তরল পদার্থ ও উহার বাষ্পের মিশ্রণে কার্নো এঞ্জিন** (Liquid and its vapour as working substance)—সূচক চিত্রে (চিত্র 6·8a)-এ অধিবৃত্তের মধ্যে কোন বিন্দু তরল ও বাষ্পের মিশ্রণ নির্দেশ করে। মনে করি, কার্নো-চক্রের শুরুতে কার্যকরী তন্ত্রের অবস্থা সূচক চিত্র (চিত্র 6·8*b*)-তে *a*-বিন্দু দ্বারা নির্দেশ করা যায়। যে চারিটি পর্যায়ে কার্নো এঞ্জিন আবর্তিত হয় তাহা হইতেছে—

1. $a \rightarrow b$, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সংনমন। মিশ্রণের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। তন্ত্রের উপর বাহির হইতে কার্য করা হইবে।

2. $b \rightarrow c$, স্থির চাপ ও উষ্ণতায় বাষ্পীভবন। এই পর্যায়ে মিশ্রণ তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিবে, এবং তন্ত্র কার্য করিবে।

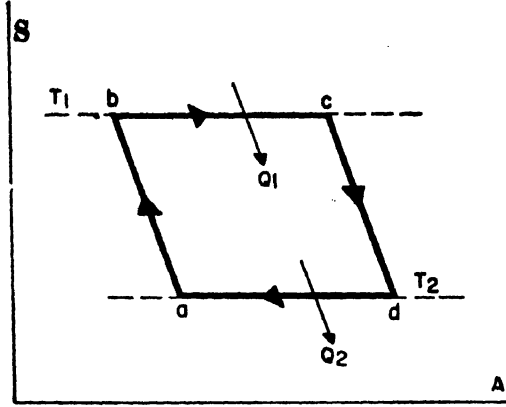
3. $c \rightarrow d$, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সম্প্রসারণ। মিশ্রণের উষ্ণতা হ্রাস পাইয়া প্রারম্ভিক উষ্ণতায় পৌঁছাইবে। এই পর্যায়ে তন্ত্র কার্য করিবে।

চিত্র 6·8(a) চিত্র 6·8(b)

4. $d \rightarrow a$, স্থির চাপ ও উষ্ণতায় ঘনীভবন। মিশ্রণের উপর বাহির হইতে কার্য করা হইবে। মিশ্রণ এই পর্যায়ে নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎসে তাপ বর্জন করিবে।

(*c*) **পৃষ্ঠ-টান কার্নো এঞ্জিন** (Surface tension Carnot engine)—প্রথম পরিচ্ছেদের আলোচনায় আমরা দেখিয়াছি যে, পৃষ্ঠ-টান তন্ত্রকে তাপগতীয় তন্ত্র হিসাবে বিবেচনা করা যাইতে পারে। পৃষ্ঠ-টানের সংজ্ঞা হইতে জানি, কোন তরল পৃষ্ঠের ক্ষেত্রফল dA পরিমাণে বৃদ্ধি করিতে প্রয়োজনীয় কার্য $\delta W = S\,dA$। আমরা পূর্বেই উল্লেখ করিয়াছি যে, পৃষ্ঠ-টানের কারণে পৃষ্ঠ-সরকে একটি সম্প্রসারিত ঝিল্লির সহিত তুলনা করা যাইতে পারে। এই কারণে পৃষ্ঠ-সরের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি করিতে গেলে পৃষ্ঠ-টানের বিরুদ্ধে কার্য করিতে হয়। রুদ্ধতাপ ব্যবস্থায় এই পরিবর্তন করিতে গেলে তন্ত্র উহার আন্তর-শক্তির বিনিময়ে কার্য করে এবং এইজন্য তরলের উষ্ণতা হ্রাস পায়। সমোষ্ণ পরিবর্তনের সময় সরটি পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে তাপ-বিনিময় করে।

মনে করি, কার্নো-চক্র শুরু হওয়ার পূর্বে তন্ত্রের অবস্থা সূচক চিত্রে a বিন্দু দ্বারা নির্দিষ্ট হইয়াছে (চিত্র 6·9)। এক্ষেত্রে নিম্নবর্ণিত চারিটি পর্যায়ে কার্নো এঞ্জিন আবর্তিত হইবে—

1. $a \rightarrow b$, উৎক্রমনীয় রুদ্ধতাপ সংকোচন। তন্ত্রের উপর কার্য করা হইবে এবং তন্ত্রের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে।

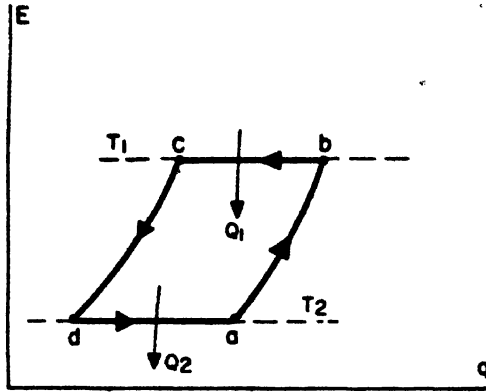
2. $b \rightarrow c$, উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ সম্প্রসারণ। তন্ত্র বায়ুমণ্ডল হইতে তাপ সংগ্রহ করিবে এবং কার্য করিবে।

চিত্র 6·9

3. $c \rightarrow d$, উৎক্রমনীয় রুদ্ধতাপ সম্প্রসারণ। তন্ত্র কার্য করিবে এবং উহার উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। সরটি প্রারম্ভিক উষ্ণতায় প্রত্যাবর্তন করিবে।

4. $d \rightarrow a$, উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ সংকোচন। এই পর্যায়ে তন্ত্র তাপ বর্জন করিবে এবং তন্ত্রের উপর কার্য করা হইবে।

(*d*) **উৎক্রমনীয় তড়িৎকোষ কার্নো এঞ্জিন** (Reversible cell Carnot engine)—উৎক্রমনীয় তড়িৎকোষ সম্পর্কে (1·10 অনুচ্ছেদ) পূর্বেই আলোচনা করা হইয়াছে। কোষের তড়িচ্চালক বল E হইলে dq তড়িৎ-চালনা করিতে প্রয়োজনীয় কার্য হইবে $\delta W = E dq$। কোষের তড়িচ্চালক বল E বাহিরে পোটেন্‌সিওমিটার বর্তনীতে পরিবাহীর বিভব প্রভেদ E' অপেক্ষা বেশী হইলে কোষ কার্য করিবে। বহির্বর্তনীতে তামা হইতে দস্তাতে তড়িৎপ্রবাহ হইবে। এই অবস্থায় রুদ্ধতাপ তড়িৎ-চালনে কোষের উষ্ণতা হ্রাস পায় এবং সমোষ্ণ তড়িৎ চালনে কোষ বাহির হইতে তাপ গ্রহণ করে। উৎক্রমনীয় তড়িৎকোষকে একটি কার্নো এঞ্জিন হিসাবে ব্যবহার করা যাইতে পারে। সূচক চিত্র (6·10)-এর সাহায্যে যে চারিটি পর্য্যায়ে কার্নো-চক্র সম্পূর্ণ হয় তাহা বুঝানো গেল।

1. $a \rightarrow b$, পোটেন্‌সিওমিটার বর্তনীতে পরিবাহীর দুই প্রান্তের বিভব প্রভেদ E' কোষের তড়িচ্চালক বল অপেক্ষা অণু-পরিমাণ বেশী রাখা হইল

$(E' > E)$। কোষটিকে তাপ-অন্তরক দ্বারা আবৃত রাখিয়া বহির্বর্তনীতে দস্তা হইতে তামাতে তড়িৎ-চালনা করা হইবে। কোষের অভ্যন্তরে উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে উচ্চ বিভব হইতে নিম্ন বিভব অভিমুখে তড়িৎ চালিত হইবে। এই কারণে কোষের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে।

চিত্র 6·10

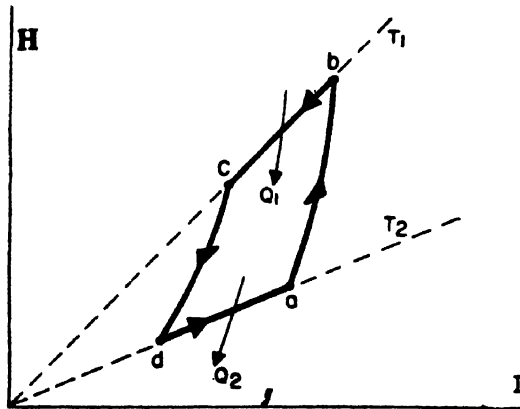
2. $b \rightarrow c$, কোষের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাওয়ার পর ঐ একই উষ্ণতার কোন তাপস্থাপীর (thermostat) মধ্যে কোষটিকে রাখা হইবে। এই অবস্থায় বর্তনীর বহির্ভাগে তামা হইতে দস্তাতে আপাত-সাম্যীয় উপায়ে তড়িৎ-চালনা করা হইবে $(E' < E)$। এই সময়ে কোষটি তাপস্থাপী হইতে তাপ গ্রহণ করিবে।

3. $c \rightarrow d$, কোষটিকে পুনরায় অন্তরক দ্বারা আবৃত করিয়া বর্তনীর বহির্ভাগে তামা হইতে দস্তাতে আপাত-সাম্যীয় উপায়ে তড়িৎ-চালনা করা হইবে $(E' < E)$। কোষের অভ্যন্তরে নিম্ন বিভব হইতে উচ্চ বিভবে তড়িৎ চালিত হয় এবং সেই কারণে কোষের উষ্ণতা হ্রাস পায়। কোষটি প্রারম্ভিক উষ্ণতায় পৌঁছাইবার পরে তড়িৎপ্রবাহ বন্ধ করা হইল।

4. $d \rightarrow a$, অন্তরকটিকে সরাইয়া কোষটিকে একই উষ্ণতার তাপস্থাপীর মধ্যে রাখা হইবে। এই পর্যায়ে বর্তনীর বহির্ভাগে দস্তা হইতে তামাতে তড়িৎ চালিত হইবে। অন্যান্য বারের মতো এক্ষেত্রেও তড়িৎ-চালনা আপাত-সাম্যীয় উপায়ে হইবে। কোষটি এই সময়ে তাপস্থাপীতে তাপ বর্জন করিবে।

(e) প্যারাচুম্বক বস্তুকে লইয়া কার্নো এঞ্জিন (Operation of Carnot cycle by a paramagnetic substance)—প্যারাচুম্বকীয় বস্তু যে একটি তাপগতীয় তন্ত্র হিসাবে বিবেচিত হইতে পারে সে বিষয়ে পূর্বেই আলোচনা করা হইয়াছে [1·10 অনুচ্ছেদ]। আমরা জানি প্যারাচুম্বকীয় বস্তু অসংখ্য অণু-চুম্বকের সমন্বয়ে গঠিত। চৌম্বক বল ক্ষেত্রে এই অণু-চুম্বকগুলি সারিবদ্ধ অবস্থায় আসিতে চেষ্টা করে এবং ইহার ফলে উহার চৌম্বকত্ব বৃদ্ধি পায়। চৌম্বকত্ব বৃদ্ধিতে একক আয়তনের জন্য কার্য,

$$\delta W = \mathbf{H}\, d\mathbf{I}$$

এক্ষেত্রে **H** চৌম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা এবং **I** চৌম্বক-প্রাবল্য বা একক আয়তনে চৌম্বক-ভ্রামক। প্যারাচুম্বক বস্তুকে কার্নো এঞ্জিনের কার্যকরী তন্ত্র হিসাবে কাজে লাগাইলে যে চারিটি পর্যায়ে এঞ্জিন আবর্তিত হইবে তাহা হইতেছে (চিত্র 6·11)—

চিত্র 6·11

1. $a \rightarrow b$, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় চৌম্বকীকরণ (reversible adiabatic magnetisation)। প্যারাচুম্বক বস্তুকে তাপ-অন্তরকের মধ্যে রাখিয়া চৌম্বকক্ষেত্রের তীব্রতা ক্রমাগত অণু-পরিমাণে বৃদ্ধি করা হইবে। এই সময়ে তন্ত্রের উপর কার্য করা হইবে এবং উহার উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে।

2. $b \rightarrow c$, সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় নিশ্চৌম্বকীকরণ (isothermal reversible demagnetisation)। উষ্ণতা বৃদ্ধি পাওয়ার পর উহাকে

একই উষ্ণতার তাপস্থাপীর মধ্যে রাখিয়া চৌম্বকক্ষেত্রের তীব্রতা ক্রমাগত অণু-পরিমাণ হ্রাস করা হইবে। নিশ্চৌম্বকীকরণে তন্ত্র কার্য করিবে। তাপস্থাপী হইতে তাপ-সংগ্রহের দরুন উষ্ণতা স্থির থাকে।

3. $c \rightarrow d$, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় নিশ্চৌম্বকীকরণ। এই পর্যায়ে প্যারাচুম্বক বস্তুকে তাপ-অন্তরকের মধ্যে রাখিয়া চৌম্বক বল পর্যায়ক্রমে অণু-পরিমাণ হ্রাস করিতে থাকিলে নিশ্চৌম্বকীকরণের শেষে উহার উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। তন্ত্র প্রারম্ভিক উষ্ণতায় ফিরিলে কার্নো-চক্রের তৃতীয় পর্যায়ের পরিবর্তন শেষ হইবে। এই পর্যায়ে তন্ত্র নিজে কার্য করিবে।

4. $d \rightarrow a$, সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় চৌম্বকীকরণ। একই উষ্ণতার একটি তাপস্থাপীর মধ্যে প্যারাচুম্বক বস্তুকে রাখিয়া চৌম্বক ক্ষেত্রের তীব্রতা পর্যায়ক্রমে অণু-পরিমাণে বৃদ্ধি করা হইবে। এই সময়ে তন্ত্রের উপর কার্য করা হইবে, এবং তাপস্থাপীতে উহা তাপ বর্জন করিবে।

উল্লেখ করা যায় যে কার্নো-চক্রে এঞ্জিন যে কার্য করিবে প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে তাহা $abcd$ ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলের সমান। দুইটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার উৎসের মধ্যে এঞ্জিনের প্রতিটি আবর্তনে কার্যের পরিমাণ, কার্যকরী তন্ত্র যে পরিমাণ তাপ গ্রহণ ও বর্জন করে, তাহাদের উপর নির্ভর করে। সূচক চিত্রে a, b, c, d বিন্দুর স্থানাঙ্ক এঞ্জিনের আকার ও উহার কার্যকরী তন্ত্রের পরিমাণের উপর নির্ভর করিবে—কিন্তু ইহাতে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার তারতম্য হইবে না।

উপরে বর্ণিত এঞ্জিন-চক্রের প্রত্যেকটি পর্যায়ে কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় প্রক্রিয়ায় অনুষ্ঠিত হয় বলিয়া তন্ত্রের পরিবর্তন পূর্বলিখিত পরিক্রমার বিপরীতমুখীও হইতে পারে। অর্থাৎ $abcda$-এর পরিবর্তে কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন $adcba$ পথে অনুষ্ঠিত হওয়া সম্ভব। এই চক্রকে হিমায়ন চক্র বলা হইবে। এজন্য Q_1, Q_2, W_1, W_2, W_3, W_4 প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে এক থাকিলেও উহাদের চিহ্নের পরিবর্তন ঘটিবে (they will change sign)।

6·13. কার্নো উপপাদ্য (Carnot's theorem):

পরবর্তী আলোচনায় দেখা যাইবে যে, তাপগতিতত্ত্বে কার্নো এঞ্জিনের একটি বিশেষ ভূমিকা আছে। এই এঞ্জিনের গুরুত্ব সম্পর্কে কার্নো নিজেই প্রথম আলোকপাত করেন। কার্নোর এই সিদ্ধান্ত কার্নো উপপাদ্য নামে অভিহিত হয়। সিদ্ধান্তটি এইরূপ—

নির্দিষ্ট উষ্ণতার দুইটি তাপীয় উৎসের সহিত তাপ-বিনিময়ে চালিত এঞ্জিনগুলির মধ্যে কার্নো এঞ্জিন অপেক্ষা অধিক যান্ত্রিক-দক্ষতা সম্পন্ন অন্য কোন এঞ্জিন থাকিতে পারে না (working between the same two heat reservoirs no engine can be more efficient than a Carnot engine)।

কার্নো উপপাদ্য হইতে নিম্নলিখিত অনুসিদ্ধান্ত (corollary)-দুটি অনুমান করা যাইতে পারে :

অনুসিদ্ধান্ত 1. দুইটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে চালিত প্রত্যেকটি কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা সমান।

অনুসিদ্ধান্ত 2. দুইটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে চালিত একটি অনুৎক্রমনীয় এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা ঐ একই উৎসদ্বয়ের মধ্যে চালিত কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা অপেক্ষা কম।

কার্নো উপপাদ্যের প্রমাণ (Proof of Carnot's theorem)—তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে কার্নোর উপপাদ্যটি প্রমাণ করা যায়। মনে করি, নির্দিষ্ট উষ্ণতার তাপীয় উৎসদ্বয়ের মধ্যে দুইটি এঞ্জিন চালিত হইয়াছে। এঞ্জিন-দুইটির মধ্যে একটি কার্নো এঞ্জিন C এবং অন্যটি যেকোন এঞ্জিন E। দ্বিতীয় এঞ্জিন E উৎক্রমনীয় অথবা অনুৎক্রমনীয় উভয় প্রকারের হইতে পারে। এঞ্জিন-দুইটির প্রতিটি আবর্তনে কার্যকরী তন্ত্র কর্তৃক গৃহীত ও বর্জিত তাপ এবং উহাদের দ্বারা সম্পাদিত কার্য নিম্নবর্ণিত তালিকাটির সাহায্যে প্রকাশ করা হইল।

	কার্নো এঞ্জিন C	**অন্য এঞ্জিন E**
উষ্ণতর উৎস হইতে তন্ত্র কর্তৃক গৃহীত তাপ	Q_1	Q_1
নিম্ন উষ্ণতার উৎসে তন্ত্র কর্তৃক বর্জিত তাপ	Q_2	Q_2'
প্রতি আবর্তনে এঞ্জিন কর্তৃক সম্পাদিত কার্য	$W=Q_1-Q_2$	$W'=Q_1-Q_2'$
এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা	η_C	η_E

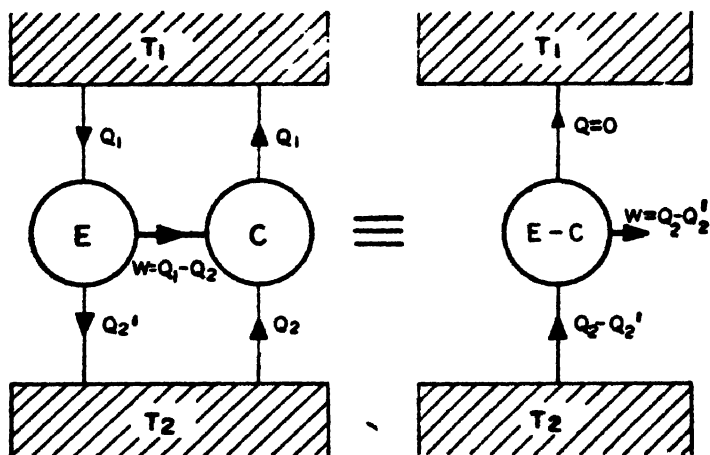
আমরা প্রথমেই অনুমান করিয়াছি যে, উভয় প্রকারের এঞ্জিন তাপ-প্রদায়ক বা প্রভব হইতে একই পরিমাণ তাপ সংগ্রহ করিয়াছে। এঞ্জিন-দুইটিতে কার্যকরী তন্ত্রের পরিমাণ সঠিকভাবে নিয়ন্ত্রণ করিলে ইহা সম্ভব হইতে পারে।

মনে করি, এঞ্জিন E, এঞ্জিন C অপেক্ষা অধিক যান্ত্রিক-দক্ষতা সম্পন্ন, অর্থাৎ $\eta_E > \eta_C$।

এই কারণে, $$\frac{W'}{Q_1} > \frac{W}{Q_1}$$

অথবা $$\frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} > \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$\therefore \quad Q_2' < Q_2 \qquad \cdots \quad (6{\cdot}1)$$

কার্নো এঞ্জিন একটি উৎক্রমনীয় এঞ্জিন এবং সেই কারণে ইহাকে বিপরীত দিকে চালনা করা যাইতে পারে। কল্পনা করা যাক যে, এঞ্জিন E কার্নো এঞ্জিন C-কে বিপরীত দিকে চালনা করিয়াছে। এক্ষেত্রে কার্নো এঞ্জিন C-হিমায়কের ন্যায় ব্যবহৃত হইবে কিন্তু E ও C উভয়ে একত্রে একটি যৌথ এঞ্জিন (composite engine) সৃষ্টি করিবে (চিত্র 6·12)। এই

চিত্র 6·12

যৌথ এঞ্জিনের কার্নো এঞ্জিন অংশ নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে Q_2 তাপ সংগ্রহ করিয়া উষ্ণতর উৎসে Q_1 তাপ বর্জন করিবে। কার্নো এঞ্জিনকে বিপরীত দিকে চালনা করিতে প্রয়োজনীয় কার্য $W = Q_1 - Q_2$, এঞ্জিন E হইতে পাওয়া যাইবে।

এক্ষণে যৌথ এঞ্জিনের একটি আবর্তনে বিভিন্ন অংশে পরিবর্তন ও মোট সম্পাদিত কার্যের হিসাব দেখা যাক।

1. এঞ্জিন E উষ্ণতর উৎস হইতে Q_1 তাপ গ্রহণ করিবে, কিন্তু কার্নো এঞ্জিন C ঐ উৎসে Q_1 তাপ বর্জন করিবে। অর্থাৎ এই উৎসের তাপীয় অবস্থার কোন পরিবর্তন হইবে না।

2. এঞ্জিন E নিম্ন উষ্ণতার উৎসে Q_2' তাপ বর্জন করিয়াছে, পক্ষান্তরে এঞ্জিন C ঐ উৎস হইতে Q_2 তাপ সংগ্রহ করিয়াছে। সুতরাং যৌথ এঞ্জিন কর্তৃক ঐ উৎস হইতে মোট গৃহীত তাপ $Q_2 - Q_2'$। সমীকরণ (6·1)-এর সর্তানুসারে ইহা অবশ্যই একটি ধনাত্মক রাশি।

3. এঞ্জিন E উহার একটি আবর্তনে $Q_1 - Q_2'$ কার্য করিবে, কার্নো এঞ্জিনকে বিপরীত মুখে চালনা করিতে $Q_1 - Q_2$ কার্যের প্রয়োজন। সুতরাং যৌথ এঞ্জিনের একটি আবর্তনে বাহিরে মোট কার্য পাওয়া যায় $Q_2 - Q_2'$।

এঞ্জিন E ও এঞ্জিন C-এর কার্যকরী তন্ত্র আবর্তন অন্তে প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিবে এবং সেই সঙ্গে উষ্ণতর তাপীয় উৎসে কোন পরিবর্তন হইবে না। দেখা যায় যে, যৌথ এঞ্জিনটির আবর্তনে কেবলমাত্র একটি উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া উহার সমস্তটুকুকেই কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব হইবে—এজন্য অন্যত্র কোন পরিবর্তন সৃষ্টির প্রয়োজন হয় না। দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে ইহা অসম্ভব। অতএব আমাদের অনুমান ঠিক হইতে পারে না —অর্থাৎ

$$\eta_E \not> \eta_C$$

প্রমাণিত হইল দুইটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্নো এঞ্জিন অপেক্ষা অধিক যান্ত্রিক-দক্ষতার অন্য কোন এঞ্জিন থাকিতে পারে না। মনে করা যাক, এঞ্জিন E নিজেও একটি কার্নো এঞ্জিন। দুইটি কার্নো এঞ্জিনের একটিকে C_1 এবং অন্যটিকে C_2 বলিয়া চিহ্নিত করা হইল। ধরা যাক, উহাদের যান্ত্রিক-দক্ষতা যথাক্রমে η_1 ও η_2।

এঞ্জিন C_1 কর্তৃক এঞ্জিন C_2 বিপরীত দিকে চালিত হইবে অনুমান করিলে একইভাবে প্রমাণ করা যায়

$$\eta_1 \not> \eta_2$$

পক্ষান্তরে এঞ্জিন C_2 কর্তৃক এঞ্জিন C_1 বিপরীত দিকে চালিত হইয়াছে ধরিয়া লইয়া প্রমাণ করা যায়

$$\eta_2 \not> \eta_1$$

সুতরাং $\eta_1 = \eta_2$।

প্রমাণিত হইল যে, নির্দিষ্ট দুইটি তাপীয় উৎসের মধ্যে চালিত প্রত্যেকটি কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা একই হইবে—কার্যকরী তন্ত্রের পরিমাণ ও প্রকৃতি যাহাই হউক না কেন।

দ্বিতীয় অনুসিদ্ধান্তটি প্রমাণ করিতে মনে করি, E একটি অনুৎক্রমনীয় এঞ্জিন। E এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা C এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার চেয়ে বেশী হইতে পারে না। যদি সম্ভব হয়, তবে মনে করা যাক, $\eta_E = \eta_C$ এবং সেক্ষেত্রে $Q_2 = Q_2'$।

এঞ্জিন E ও কার্নো হিমায়ক C (কার্নো এঞ্জিনকে বিপরীত দিকে চালনা করা হইয়াছে) যে যৌথ এঞ্জিনটি তৈয়ারী করে তাহার আবর্তনে তাপীয় উৎসদ্বয়ের কোনটিরই কোন পরিবর্তন হইবে না এবং বাহিরে কোন কার্য পাওয়া যাইবে না। অর্থাৎ অনুৎক্রমনীয় এঞ্জিন E-কে চালনা করায় যে পরিবর্তন হইবে কার্নো এঞ্জিন C-কে বিপরীত দিকে চালনা করায় সেই পরিবর্তন সম্পূর্ণভাবে প্রশমিত হইবে। অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সংজ্ঞানুসারে ইহা অসম্ভব।

অতএব E অনুৎক্রমনীয় এঞ্জিন হইলে $\eta_E \neq \eta_C$। পূর্বেই প্রমাণ করা হইয়াছে $\eta_E \not> \eta_C$

$$\therefore \quad \eta_E < \eta_C$$

অতএব দ্বিতীয় অনুসিদ্ধান্তটিও প্রমাণিত হইল। অনুসিদ্ধান্ত-দুইটি প্রমাণ করিবার পর উহাদের সাহায্যে নিম্নলিখিত উপায়ে কার্নো উপপাদ্যকে প্রকাশ করা যাইতে পারে—

দুইটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের সঙ্গে তাপ-বিনিময়ে কার্যরত এঞ্জিনগুলির মধ্যে কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা সর্বাধিক (working between the same two heat reservoirs Carnot engine has the maximum efficiency)।

উল্লেখ করা প্রয়োজন, যেহেতু নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্যরত প্রত্যেকটি কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা এক ও অভিন্ন সেই কারণে কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কার্যকরী তন্ত্রের প্রকৃতি বা পরিমাণের উপর নির্ভর করে না। ইহা কেবলমাত্র তাপীয় উৎসদ্বয়ের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। কার্নো এঞ্জিন উৎক্রমনীয় চক্রে আবর্তিত হয় বলিয়া দ্বিতীয় সূত্রের কারণে উহাতে এই বৈশিষ্ট্য আরোপ করা হইল। অন্য যেকোন উৎক্রমনীয় এঞ্জিনের জন্য কার্নো সূত্রের সিদ্ধান্ত একইভাবে প্রযোজ্য।

6·14. আদর্শ গ্যাস কার্নো এঞ্জিন (Ideal gas Carnot engine) :

আমরা এক্ষণে আদর্শ গ্যাস ব্যবহারে কার্নো এঞ্জিনের আলোচনা করিব এবং ঐ এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করিব। নির্দিষ্ট উৎসদ্বয়ের মধ্যে অন্য যেকোন কার্যকরী তন্ত্রের কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা একই হইবে।

মনে করা যাক, কিছু পরিমাণ আদর্শ গ্যাস কোন স্তম্ভকের অভ্যন্তরে একটি পিস্টন দ্বারা আবদ্ধ। ঐ স্তম্ভকের তলদেশ ব্যতীত অন্য অংশ এবং পিস্টনটি তাপ-অন্তরক বস্তুর সাহায্যে তৈয়ারি। অনুমান করা হইল যে, পিস্টনটি স্তম্ভকের অভ্যন্তরে ঘর্ষণহীন অবস্থায় ওঠা-নামা করিতে পারে। পিস্টনটির উপর প্রযুক্ত চাপ স্তম্ভকের গ্যাসের চাপের সমান হইলে উহা সাম্যাবস্থায় থাকিবে। পিস্টনের উপর আরোপিত ভর ক্রমান্বয়ে অণু-পরিমাণে পরিবর্তন করিতে থাকিলে প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থার মধ্যে অসংখ্যবার সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হইবে।

মনে করি, তাপীয় উৎস A ও B-এর উষ্ণতা আদর্শ গ্যাস-স্কেলে যথাক্রমে T_1 ও T_2 এবং $T_1 > T_2$। C-একটি তাপ-অন্তরক চাকৃতি; স্তম্ভকটিকে C-এর উপর স্থাপন করিলে অভ্যন্তরস্থিত গ্যাস তাপ-রুদ্ধ অবস্থায় থাকিবে। এই ব্যবস্থায় স্তম্ভকের অভ্যন্তরে আদর্শ গ্যাসকে কার্যকরী তন্ত্র হিসাবে ব্যবহার করিয়া কার্নো-চক্রে এঞ্জিন চালনা করা সম্ভব হইবে। কার্যকরী তন্ত্রের প্রকৃতি জানা থাকায় বিভিন্ন পর্যায়ে সম্পাদিত কার্য এবং উৎসের সঙ্গে তন্ত্র যে তাপ-বিনিময় করে তাহা হিসাব করা সম্ভব হয়।

নিম্নে আদর্শ গ্যাস কার্নো এঞ্জিন-চক্রের বিভিন্ন পর্যায়ে তন্ত্রের পরিবর্তন পৃথক্‌ভাবে আলোচনা করা হইল (চিত্র 6·7 দ্রষ্টব্য)।

1. **রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সংনমন—**

(*a*) প্রথমেই স্তম্ভকটিকে তাপীয় উৎস B-এর (উষ্ণতা T_2) উপর রাখা হইল। উৎসের সঙ্গে তাপ-বিনিময়ে স্তম্ভকটি এবং উহার ভিতরে গ্যাস উষ্ণতা T_2-তে পৌঁছাইবে।

(*b*) এইবার স্তম্ভকটিকে C-এর উপর রাখা গেল।

(*c*) তাপ অন্তরিত অবস্থায় পিস্টনের উপর ভর ক্রমান্বয়ে অণু-পরিমাণ বৃদ্ধি করিয়া চলিলে অবরুদ্ধ গ্যাস আপাত-সাম্যে সংনমিত হইবে। রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সংনমনে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইয়া T_1 (উৎস A-এর উষ্ণতা)

হইলে এই প্রক্রিয়া বন্ধ করা হইবে। গ্যাসের উপর বাহির হইতে যে কার্য করা হইল তাহার বিনিময়ে গ্যাসের আন্তর-শক্তি বৃদ্ধি পায়। ধরা যাক, এই পর্যায়ে গ্যাসের প্রারম্ভিক ও অন্তিম আয়তন যথাক্রমে V_a ও V_b।

রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে $\Delta Q = 0$। প্রথম সূত্র অনুসারে এই পরিবর্তনের জন্য কার্য W_1 হইবে,

$$W_1 = -\Delta U$$

আদর্শ গ্যাসের আন্তর-শক্তি কেবল মাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক এবং

$$U = C_v T + U_0$$

$$\therefore \quad \Delta U = C_v(T_1 - T_2)$$

অতএব $$W_1 = -\Delta U = -C_v(T_1 - T_2) \qquad \cdots \quad (6.2)$$

$T_1 > T_2$, সুতরাং W_1 ঋণাত্মক রাশি—এক্ষেত্রে গ্যাসের উপর বাহির হইতে কার্য করা হইয়াছে।

2. **সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় প্রসারণ**—স্তম্ভকটিকে C হইতে সরাইয়া উৎস A-এর উপর স্থাপন করা হইল। এই অবস্থায় পিস্টনের উপর ভর পর্যায়ক্রমে অণু-পরিমাণ হ্রাস করিলে উৎক্রমনীয় প্রক্রিয়ায় গ্যাসের আয়তন প্রসারিত হয়। এই পর্যায়ে গ্যাসের আয়তন V_c হওয়ার পর পরিবর্তন স্থগিত রাখা হইল। গ্যাস-ভর্তি স্তম্ভকটি তাপীয় উৎসের উপরে বসানো থাকার ফলে এই সময় গ্যাসের উষ্ণতার কোন তারতম্য হইবে না।

এই উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ প্রসারণে গ্যাস কার্য করে। সম্পাদিত কার্য

$$W_2 = \int_{V_b}^{V_c} P\,dV = RT_1\, ln.\frac{V_c}{V_b} \qquad \cdots \quad (6.3)$$

এই প্রসারণের সময় তাপীয় উৎস হইতে সংগৃহীত তাপ Q_1 হইবে

$$Q_1 = W_2 + \Delta U = RT_1\, ln.\frac{V_c}{V_b} \qquad \cdots \quad (6.4)$$

কারণ সমোষ্ণ পরিবর্তনে $\Delta U = 0$।

3. **রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণ**—স্তম্ভকটিকে তাপীয় উৎস হইতে সরাইয়া লইয়া পুনরায় C-এর উপর বসানো হইল। রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয়

প্রসারণে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পাইয়া পুনরায় T_2 হওয়ার পর (এই পর্যায়ে গ্যাসের অন্তিম আয়তন V_d) গ্যাসের প্রসারণ বন্ধ রাখা হইবে।

রুদ্ধতাপ প্রসারণে $\Delta Q=0$। এই পর্যায়ে সম্পাদিত কার্য

$$W_3=-\Delta U=-C_v(T_2-T_1)=C_v(T_1-T_2) \quad \cdots \ (6\cdot5)$$

$T_1 > T_2$ এবং এই কারণে W_3 ধনাত্মক রাশি, অর্থাৎ এই পর্যায়ে গ্যাস নিজে কার্য করে। লক্ষ্য করিবার বিষয়, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণ ও সংনমনে কার্যের পরিমাণ একই থাকে। তবে প্রসারণের সময় উহা ধনাত্মক রাশি (গ্যাস কার্য করে) এবং সংনমনের সময় উহা ঋণাত্মক রাশি (গ্যাসের উপর কার্য করা হয়)। এই দুই পর্যায়ে মোট কার্য শূন্য হইবে।

4. **সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় সংনমন**—এই পর্যায়ের শুরুতে C হইতে স্তম্ভকটিকে সরাইয়া লইয়া B-এর উপর স্থাপন করা হইল। গ্যাসকে উৎক্রমনীয় সংনমনে পুনরায় প্রারম্ভিক আয়তনে V_a-তে ফিরাইয়া আনা হইবে। স্তম্ভকটি এই পর্যায়ে তাপীয় উৎস B-এর উপর থাকায় উহার অভ্যন্তরে গ্যাসের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না। সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় সংনমনের পরে কার্নো চক্র সম্পূর্ণ হইবে।

সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে প্রয়োজনীয় কার্য

$$W_4=\int_{V_d}^{V_a} P dV = RT_2\, ln\cdot\frac{V_a}{V_d} = -RT_2\, ln\cdot\frac{V_d}{V_a} \cdots (6\cdot7)$$

$V_d > V_a$, W_4 ঋণাত্মক রাশি হইবে। এক্ষেত্রে গ্যাসের উপর কার্য করা হইয়াছে। নিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎস B-তে বর্জিত তাপ Q_2 হইবে

$$Q_2=-(W_4+\Delta U)=RT_2 ln\cdot\frac{V_d}{V_a} \quad \cdots \quad (6\cdot8)$$

সমোষ্ণ পরিবর্তনে $\Delta U=0$।

লক্ষ্য করিবার বিষয়,

(*a*) প্রতিটি পর্যায়ে কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন আপাত-সাম্যীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হইয়াছে।

(*b*) ঘর্ষণের জন্য কোন তাপ উৎপন্ন হয় নাই।

এবং (*c*) তন্ত্র ও উৎসের মধ্যে তাপ-বিনিময় আপাত-সাম্যে অনুষ্ঠিত হইয়াছে, কারণ স্তম্ভকটিকে যখন উৎসের উপর স্থাপন করা হইয়াছে তখন উভয়ের মধ্যে উষ্ণতার পার্থক্য থাকে না।

এই এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করিতে রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে আদর্শ গ্যাসের সমীকরণের সাহায্য লওয়া হইবে। এক্ষেত্রে আমরা জানি,

$$TV^{\gamma-1}=\text{ধ্রুবক}\quad\left[\gamma=\frac{C_p}{C_v}\right]$$

সূচক চিত্রে c এবং d বিন্দুদ্বয় রুদ্ধতাপ পরিবর্তনের প্রারম্ভিক ও অন্তিম দশা নির্দেশ করে, এই কারণে

$$T_1V_c^{\gamma-1}=T_2V_d^{\gamma-1} \quad \cdots \quad (6\text{·}9)$$

একই কারণে, $$T_1V_b^{\gamma-1}=T_2V_a^{\gamma-1} \quad \cdots \quad (6\text{·}10)$$

অতএব $$\frac{V_c}{V_b}=\frac{V_d}{V_a} \quad \cdots \quad (6\text{·}11)$$

সমীকরণ (6·4) হইতে

$$\frac{Q_1}{T_1}=R\ ln.\frac{V_c}{V_b}$$

এবং সমীকরণ (6·8) হইতে

$$\frac{Q_2}{T_2}=R\ ln.\frac{V_d}{V_a}$$

$$\therefore \quad \frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2}$$

এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা $\eta=\frac{W}{Q_1}=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}$

$$=1-\frac{T_2}{T_1} \quad \cdots \quad (6\text{·}12)$$

এক্ষেত্রে T_1 ও T_2 উষ্ণতার তাপীয় উৎসের সহিত তাপ-বিনিময় করিয়া যে আদর্শ গ্যাস কার্নো এঞ্জিন আবর্তিত হয় তাহার যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করা হইয়াছে। আমরা জানি, কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কেবলমাত্র উৎস-দুইটির উষ্ণতার উপর নির্ভর করে—কার্যকরী তন্ত্রের প্রকৃতির উপর কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কখনই নির্ভর করে না (কার্নো উপপাদ্য)। অতএব T_1 ও T_2 উষ্ণতার মধ্যে চালিত প্রত্যেকটি কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা সমীকরণ (6·12)-এর সাহায্যে লেখা চলিবে। আমাদের আলোচনায় T_1 ও

T_2 আদর্শ গ্যাস-স্কেলে উষ্ণতা নির্দেশ করে। গ্যাস-স্কেলের পরিবর্তে অন্য কোন স্কেলে উষ্ণতা মাপিলে কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা ঐ সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যাইবে না। সেক্ষেত্রে η উৎস-দুটির উষ্ণতার অন্য কোন অপেক্ষক হইবে।

সমীকরণ (6·12) হইতে দেখা যায় যে, এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা বৃদ্ধি করিতে হইলে উষ্ণতর উৎসের উষ্ণতা বৃদ্ধি করিতে হয় অথবা নিম্ন উষ্ণতার উৎসের উষ্ণতা হ্রাস করা প্রয়োজন হয়। লক্ষ্য করা যাইতে পারে, $\eta = 1$ হইলে $Q_2 = 0$ হইবে। অর্থাৎ গৃহীত তাপের সমস্তটুকুই কার্যে রূপান্তরিত হইবে—কোন তাপই বর্জন করিবার প্রয়োজন হয় না। আবর্তন-অন্তে কার্যকরী তন্ত্রেরও কোন পরিবর্তন হয় না। কিন্তু দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে ইহা অসম্ভব। অতএব সর্বাপেক্ষা যান্ত্রিক-দক্ষতা সম্পন্ন এঞ্জিনের দক্ষতা 100% হইতে পারে না। ইহা এঞ্জিনের গঠন-কৌশলের কোন ত্রুটি নয়—প্রকৃতির নিয়মই এই সীমাবদ্ধতার সৃষ্টি করিয়াছে।

উদাহরণ 1. কার্নো এঞ্জিনের খাদের উষ্ণতা 15°C এবং উহার যান্ত্রিক-দক্ষতা 40%। এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা বাড়াইয়া 60% করিতে গেলে তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা কি পরিমাণে বাড়াইতে হইবে ?

$$\text{খাদের উষ্ণতা} = (273 + 15)^\circ K = 288^\circ K$$

$$\text{মনে করি তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা} = T_1{}^\circ K$$

$$\text{প্রশ্নানুসারে,}\quad \cdot 4 = 1 - \frac{288}{T_1}, \text{ অথবা } T_1 = 480^\circ K$$

মনে করা যাক, তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা T_1' হইলে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা 60% হইবে।

$$\therefore \quad \cdot 6 = 1 - \frac{288}{T_1'} \quad \text{অথবা } T_1' = 720^\circ K$$

অতএব তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা $(720 - 480) = 240^\circ K$ বা $240^\circ C$ বৃদ্ধি করিলে এঞ্জিন আকাঙ্ক্ষিত যান্ত্রিক-দক্ষতা অর্জন করিবে।

2. কার্নো এঞ্জিন গৃহীত তাপের $\frac{1}{6}$ অংশকে কার্যে রূপান্তরিত করে। খাদের উষ্ণতা 62°C হ্রাস করিলে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা দ্বিগুণ হইবে। খাদ ও তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা হিসাব কর।

এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা,

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{1}{6} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{অথবা} \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{6}$$

প্রশ্নানুসারে,

$$\eta' = \frac{W'}{Q_1} = \frac{1}{3} = 1 - \frac{(T_2 - 62)}{T_1}$$

$$\text{অথবা} \quad 1 - \frac{T_2}{T_1} + \frac{62}{T_1} = \frac{1}{3}$$

$$\text{বা,} \quad \frac{62}{T_1} = \frac{1}{6}; \quad T_1 = 372^\circ K \text{ বা } 99^\circ C$$

$$\therefore \quad T_2 = 310^\circ K \text{ বা } 37^\circ C$$

3. একটি পাত্রে রাখা বরফ প্রতি ঘণ্টায় 3 kgm হারে গলিতে থাকে। হিমায়ক চালনা করিয়া ঐ বরফকে গলন হইতে রক্ষা করিতে গেলে মোটরের ক্ষমতা ন্যূনপক্ষে কত হওয়া প্রয়োজন? বায়ুমণ্ডলের উষ্ণতা 27°C।

পারিপার্শ্বিক বায়ু-মাধ্যম হইতে বরফ-রাখা পাত্রে যে পরিমাণ তাপ প্রবেশ করে তাহা হইবে

$$Q = 3 \times 10^3 \times 80 \times 4{\cdot}2 \text{ Joules/hour}$$
$$= 100{\cdot}8 \times 10^4 \text{ Joules/hour}$$

হিমায়ক চালনা করিয়া কম পক্ষে ঐ পরিমাণ তাপ অপসারণ করিতে পারিলে তবেই বরফকে গলন হইতে রক্ষা করা যাইবে। একটি শীতল উৎস হইতে নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ অন্য একটি উষ্ণতর উৎসে চালনা করিতে প্রয়োজনীয় কার্য কার্নো-হিমায়কের জন্য সর্বাপেক্ষা কম।

কার্নো-হিমায়ক বিপরীতমুখী উৎক্রমনীয় এঞ্জিন এবং ইহার জন্য

$$\frac{Q}{W}=\frac{T_2}{T_1-T_2}=\frac{273}{300-273}$$

অথবা $W=\frac{27}{273}\,Q=\frac{27}{273}\times 100{\cdot}8\times 10^4$ Joules/hour

এঞ্জিনের ক্ষমতা $P=\frac{27}{273}\times\frac{100{\cdot}8\times 10^4}{60\times 60}$ watts

$= 28$ watts (approx.)

6·15. উষ্ণতার কেল্‌ভিনীয় স্কেল বা উষ্ণতার নিরপেক্ষ স্কেল (Kelvin scale of temperature or Absolute scale of temperature), পরমশূন্য (Absolute zero) :

উষ্ণতা-মাপনের সকল ক্ষেত্রেই কোন একটি তন্ত্রের ভৌত পরিবর্তনের সাহায্য লওয়া হয়। বহুল ব্যবহৃত কয়েকটি থার্মোমিটারের ব্যবহার সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা করা যাক।

(*a*) **পারদ ও অ্যাল্‌কোহল থার্মোমিটার**—উষ্ণতা বৃদ্ধিতে তরলের আয়তন বৃদ্ধি পায় এই তথ্যকে কাজে লাগাইয়া এই দুই ধরনের থার্মোমিটার তৈয়ারী হইয়াছে।

(*b*) **রোধ থার্মোমিটার** (resistance thermometer)—উষ্ণতার তারতম্যে পরিবাহীর রোধের পরিবর্তনকে কাজে লাগানো হইয়াছে।

(*c*) **তাপ-যুগ্ম থার্মোমিটার** (thermocouple thermometer)—এক্ষেত্রে কোন একটি সন্ধিতে (junction) উষ্ণতা-পরিবর্তনে তড়িচ্চালক বলের পরিবর্তনকে কাজে লাগানো হইয়াছে।

উপরোক্ত তিন শ্রেণীর থার্মোমিটারে ভৌত পরিবর্তনের হার পৃথক্ তন্ত্রের জন্য পৃথক্ হইয়া থাকে। এই কারণে এই তিন শ্রেণীর থার্মোমিটারে ব্যবহৃত বিভিন্ন তন্ত্রের জন্য উষ্ণতার স্কেল পৃথক্‌ভাবে স্থির করিতে হয়।

(*d*) **আদর্শ গ্যাস-থার্মোমিটার** (perfect gas thermometer)—স্থির চাপে উষ্ণতা বৃদ্ধি করিলে গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধি পায় এবং স্থির আয়তনে উষ্ণতা বৃদ্ধিতে গ্যাসের চাপ বৃদ্ধি পায়। এই পরিবর্তনের হার বিভিন্ন আদর্শ গ্যাসের জন্য একই হইবে। ভৌত পরিবর্তনের হার প্রত্যেকটি

আদর্শ গ্যাসের জন্য এক হওয়াতে বিভিন্ন আদর্শ গ্যাসের জন্য উষ্ণতার স্কেল পৃথক্‌ভাবে নিরূপণ করিবার প্রয়োজন হয় না। এইজন্য অনেক সময় আদর্শ গ্যাস-থার্মোমিটারের স্কেলকে উষ্ণতার পরম স্কেল বা নিরপেক্ষ স্কেল (absolute scale) বলা হয়। এই স্কেল কোনক্রমেই তন্ত্র-নিরপেক্ষ বা পরম স্কেল হইতে পারে না। কেবলমাত্র আদর্শ গ্যাস ব্যবহারের সীমিত ক্ষেত্রে ঐ উষ্ণতার স্কেলকে তন্ত্র-নিরপেক্ষ স্কেল বলা চলে। আদর্শ গ্যাস ব্যতীত অন্য যেকোন তন্ত্রের জন্য—এমন কি বাস্তব গ্যাসের জন্যও এই স্কেল প্রযোজ্য নয়।

তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে কেল্‌ভিন সর্বপ্রথম তন্ত্র-নিরপেক্ষ উষ্ণতার স্কেল সম্পর্কে আলোকপাত করেন এবং দেখান যে, সেণ্টিগ্রেড নিরপেক্ষ স্কেল (বরফের হিমাঙ্ক ও জলের স্ফুটনাঙ্কের ব্যবধান 100°) ও আদর্শ গ্যাস-স্কেল অভিন্ন। আমরা জানি, কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কেবলমাত্র তাপীয় উৎসদ্বয়ের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। কার্যকরী তন্ত্রের পরিমাণ ও প্রকৃতি কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতাকে কোনভাবেই নিয়ন্ত্রণ করে না। এই তথ্যকে ভিত্তি করিয়া কেল্‌ভিন বিস্তৃত আলোচনার সূত্রপাত করেন। কেল্‌ভিন নির্দেশিত উষ্ণতার স্কেল তন্ত্র-নিরপেক্ষ বলিয়া ইহাকে উষ্ণতার পরম স্কেল বা নিরপেক্ষ স্কেল বলা হয়। এই সম্পর্কে নিম্নে বিশদভাবে আলোচনা করা হইল।

মনে করা যাক, কয়েকটি তাপীয় বস্তুর উষ্ণতা আদর্শ গ্যাস স্কেলে T_1, $T_2 \cdots T_n$ এবং অন্য যেকোন স্কেলে উহাদের উষ্ণতা যথাক্রমে $\theta_1, \theta_2 \cdots \theta_n$। $\theta - T$ লেখটির সাহায্যে T-কে θ-র অপেক্ষক হিসাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে। $T = f(\theta)$ এই অপেক্ষকটি অবশ্যই θ-র এক মানের অপেক্ষক (single valued function of θ) হইবে। আমরা জানি, T_1 ও T_2 উষ্ণতার তাপীয় উৎসে কার্নো এঞ্জিন যথাক্রমে Q_1 ও Q_2 তাপ-বিনিময় করিলে

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)} \qquad \cdots \quad (6\cdot13)$$

উপরের সমীকরণটি হইতে দেখা যাইতেছে যে, Q_1/Q_2 অনুপাত কার্নো এঞ্জিনে ব্যবহৃত বস্তু বা তন্ত্রের গুণাগুণের উপর নির্ভর করে না। উহা তাপীয় উৎসদ্বয়ের আদর্শ গ্যাস-স্কেল নির্ধারিত উষ্ণতার অনুপাতের সমান। দুইটি তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্নো এঞ্জিন চালনা করিয়া এঞ্জিনের কার্যকরী

তন্ত্র উৎসের সহিত যে তাপ-বিনিময় করে তাহা নিরূপণ করা যাইতে পারে—এইভাবে Q_1/Q_2 অনুপাতটি নির্ণয় করা যাইবে। এই অনুপাত আদর্শ গ্যাস-স্কেলে উৎসদ্বয়ের উষ্ণতার অনুপাতের সমান। লক্ষ্য করিবার বিষয়, এই অনুপাতটি তন্ত্র নিরপেক্ষ এবং বাস্তবভিত্তিক (objective) হইলেও আদর্শ গ্যাস-স্কেলে উৎস-দুইটির উষ্ণতা নিরূপণ করিতে আদর্শ গ্যাসের প্রকৃতি বা ধর্মকে কাজে লাগানো হইবে।

কেল্‌ভিন উষ্ণতার নিরপেক্ষ স্কেলের এইরূপ সংজ্ঞা দেন—নিরপেক্ষ স্কেলে দুইটি তাপীয় উৎসের উষ্ণতা যথাক্রমে K_1 ও K_2। ধরা যাক, ঐ উৎসদ্বয়ের মধ্যে কার্নো এঞ্জিন চালনা করিবার ফলে উহার কার্যকরী তন্ত্র উৎসদ্বয়ের সঙ্গে যথাক্রমে Q_1 ও Q_2 তাপ-বিনিময় করিয়াছে। তাহা হইলে,

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \qquad (6\cdot14)$$

উষ্ণতার নিরপেক্ষ স্কেলের উল্লিখিত সংজ্ঞার সাহায্যে কেবলমাত্র দুইটি উৎসের উষ্ণতার অনুপাত নিরূপণ করা যাইতে পারে। কিন্তু পৃথক্‌ভাবে উৎসদ্বয়ের উষ্ণতা নিরপেক্ষ স্কেলে নির্ণয় করা সম্ভব হইবে না। কেল্‌ভিনের উষ্ণতার এই স্কেলকে ব্যবহারিক প্রয়োজনে কাজে লাগাইতে হইলে কোন একটি উৎসের উষ্ণতা নির্দিষ্টভাবে স্থির করা প্রয়োজন—অথবা দুইটি উৎসের উষ্ণতার অন্তর এই স্কেলে সঠিকভাবে স্থির করিলেও চলিবে। দুইটি নির্দিষ্ট উৎসের (মনে করা যাক, বরফের হিমাঙ্ক ও জলের স্ফুটনাঙ্ক) উষ্ণতার অন্তরকে কতগুলি সমানভাগে ভাগ করা হইবে বা উভয়ের অন্তরকে কত ডিগ্রী বলা হইবে তাহার উপর নিরপেক্ষ উষ্ণতার পাঠ নির্ভর করে। অতএব বলা যায়, নিরপেক্ষ উষ্ণতার স্কেল অনন্য (unique) নয়। এক ডিগ্রীর তারতম্যের উপর নির্ভর করিয়া অসীম সংখ্যক উষ্ণতার নিরপেক্ষ স্কেল নির্দিষ্ট হইতে পারে। উষ্ণতার নিরপেক্ষ স্কেলে এক ডিগ্রীকে সেণ্টিগ্রেড স্কেলের এক ডিগ্রীর সমান ধরিলে

$$K_S - K_F = 100^\circ K$$

$$\frac{K_S}{K_F} = \frac{Q_1}{Q_2}\ ;\ \text{অথবা}\ \frac{K_S - K_F}{K_F} = \frac{Q_1}{Q_2} - 1$$

$$\frac{100}{K_F} = \frac{Q_1}{Q_2} - 1 \qquad (6\cdot15)$$

K_P ও K_S যথাক্রমে সেণ্টিগ্রেড নিরপেক্ষ স্কেলে বরফের হিমাঙ্কের ও প্রমাণ চাপে বাষ্পের উষ্ণতার পাঠ। সমীকরণ (6·15)-এ ডানদিকের অংশ কার্নো এঞ্জিনের সাহায্যে স্থির করা সম্ভব এবং ইহা হইতে বরফের হিমাঙ্ক K_P এই স্কেলে নির্দিষ্টভাবে স্থির করা যাইতে পারে। সমীকরণ (6·14)-এর সাহায্যে তাহা হইলে কেল্‌ভিন-স্কেলে অন্য যেকোন উৎসের উষ্ণতা নির্ণয় করা সম্ভব হইবে। এই জন্য ঐ উৎস ও একটি বরফ-পাত্রের মধ্যে একটি কার্নো এঞ্জিন চালনা করিয়া উৎসদ্বয়ের সহিত এঞ্জিন যে পরিমাণ তাপ-বিনিময় করিবে তাহা নির্ণয় করা প্রয়োজন হইবে। উল্লেখ করা যায় যে, এই পদ্ধতিতে উষ্ণতা-মাপনের জন্য কোন বিশেষ তন্ত্রকে ব্যবহার করিবার প্রয়োজন হয় না। উষ্ণতা-মাপনের এই পদ্ধতিতে থার্মোমিতির পরিবর্তে ক্যালরিমিতির সাহায্য লওয়া হইবে। তাপগতিতত্ত্বের সূত্রকে ভিত্তি করিয়া এই স্কেল স্থির করা সম্ভব হয় বলিয়া কেল্‌ভিনের স্কেলকে তাপগতিতত্ত্বের স্কেলও (thermodynamic scale) বলা হয়।

সেণ্টিগ্রেড কেল্‌ভিন-স্কেল ও আদর্শ গ্যাস-স্কেলের অভিন্নতা— কার্নো এঞ্জিন একটি উৎক্রমনীয় চক্রে আবর্তিত হয়। কিন্তু স্মরণ রাখা প্রয়োজন যে, উৎক্রমনীয়তা একটি আদর্শ ও প্রান্তিক মনন মাত্র—কোনক্রমেই কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন সঠিকভাবে উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হইতে পারে না। সেই কারণে কার্নো এঞ্জিন চালনা করিয়া নিরপেক্ষ স্কেলে কোন বস্তু বা উৎসের উষ্ণতা নির্ণয় করিবার যে পদ্ধতি আলোচনা করা হইয়াছে তাহা ত্রুটিমুক্ত হইবে না। আমাদের ঐ পরিকল্পনায় উষ্ণতার নিরপেক্ষ স্কেল কেবলমাত্র আসন্ন মান (approximate value) নির্দেশ করিবে, এবং কোন কোন ক্ষেত্রে এই ত্রুটির পরিমাণ অত্যধিক হওয়ার যথেষ্ট সম্ভাবনা থাকে। কেল্‌ভিন-স্কেলকে কিভাবে ত্রুটিহীন রাখিয়া সহজে ব্যবহারিক প্রয়োজনে লাগানো যাইতে পারে সেই দিকে দৃষ্টি দেওয়া যাক।

সমীকরণ (6·13) ও (6·14)-এর সাহায্যে লিখিতে পারি

$$\frac{K_1}{K_2}=\frac{T_1}{T_2} \qquad \cdots \quad (6\cdot16)$$

কেল্‌ভিনের নিরপেক্ষ স্কেলকে একটি সেণ্টিগ্রেড স্কেল মনে করিলে

$$\frac{K_S}{K_P}=\frac{T_S}{T_P} \text{ বা } \frac{K_P+100}{K_P}=\frac{T_0+100}{T_0} \qquad \cdots \quad (6\cdot17)$$

আদর্শ গ্যাস-স্কেলে বরফের হিমাঙ্ক T_0 ধরা হইল। সমীকরণ (6·17) হইতে দেখা যায়

$$K_F = T_0$$

অতএব আদর্শ গ্যাস-স্কেলে ও সেণ্টিগ্রেড কেল্‌ভিন-স্কেলে বরফের হিমাঙ্কের পাঠ একই হইবে। সমীকরণ (6·16)-এর সাহায্যে বলা যায় যে, প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাস-স্কেলে ও কেল্‌ভিন-স্কেলে উষ্ণতার পাঠ একই হইবে—অর্থাৎ এই দুইটি স্কেল অভিন্ন। এই কারণে নিরপেক্ষ স্কেলে উষ্ণতা স্থির করিতে কার্নো এঞ্জিন চালনা করিয়া তাপীয় উৎসদ্বয়ের সঙ্গে তাপ-বিনিময় জানিবার প্রয়োজন হয় না। কেবলমাত্র আদর্শ গ্যাস-স্কেলে উষ্ণতা স্থির করিলে ঐ পাঠকে নিরপেক্ষ স্কেলের পাঠ বলা যাইবে। নিরপেক্ষ সেণ্টিগ্রেড স্কেল (কেল্‌ভিন-স্কেল) °K বা °A হিসাবে চিহ্নিত হয়। এই স্কেলে বরফের হিমাঙ্ক 273°A এবং প্রমাণ-চাপে জলের স্ফুটনাঙ্ক 373°A। উল্লেখ করা যায়, উষ্ণতার নিরপেক্ষ স্কেল অসীম সংখ্যক হইতে পারে কিন্তু ইহাদের মধ্যে নিরপেক্ষ সেণ্টিগ্রেড স্কেলটি অনন্য।

উপরে নিরপেক্ষ স্কেলের আলোচনায় আদর্শ গ্যাস ব্যবহৃত কার্নো এঞ্জিনের অভিজ্ঞতার (অর্থাৎ, $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$) সাহায্য লওয়া হইয়াছে। নিম্নে যে আলোচনা করা হইল, তাহা হইতে দেখা যাইবে যে, সম্পূর্ণ স্বতন্ত্রভাবে সমীকরণ (6·13)-তে পৌঁছানো সম্ভব।

কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কেবলমাত্র উৎসদ্বয়ের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে—কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তনে উহার যান্ত্রিক-দক্ষতার কোন তারতম্য হয় না। অতএব কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কেবলমাত্র উৎসদ্বয়ের উষ্ণতার অপেক্ষক হইবে।

অর্থাৎ, $\eta = \phi(\theta_1, \theta_2)$, কিন্তু $\eta = 1 - \dfrac{Q_2}{Q_1}$

$$\therefore \quad \frac{Q_1}{Q_2} = F(\theta_1, \theta_2) \quad \cdots \quad (6·18)$$

এক্ষেত্রে θ_1 ও θ_2 যেকোন স্কেলে (arbitrary scale) উৎসদ্বয়ের উষ্ণতার পাঠ এবং F ও ϕ যথাক্রমে θ_1 ও θ_2-এর দুইটি অপেক্ষক। পরীক্ষা হইতে F-এর গাণিতিক বৈশিষ্ট্য (nature of the function) জানা যাইবে। ত্রিমাত্রিক ক্ষেত্রে θ_1, θ_2 ও Q_1/Q_2-কে তিনটি অক্ষ ধরিয়া θ_1 ও θ_2-এর

বিভিন্ন মানে Q_1/Q_2-র মান (θ_1 ও θ_2 উষ্ণতার উৎসদ্বয়ের মধ্যে কার্নো এঞ্জিন চালনা করিয়া Q_1/Q_2 অনুপাতটি স্থির করিতে হইবে) বসাইয়া যে লেখটি অঙ্কিত হইবে উহার সাহায্যে F-এর প্রকৃতি জানা যায়। উষ্ণতার ভিন্ন ভিন্ন স্কেলে F-এর গাণিতিক প্রকৃতি ভিন্ন হইবে। প্রমাণ করা যাইতে পারে যে,

$$F(\theta_1, \theta_2)=\frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)} \qquad \cdots \qquad (6·19)$$

$f(\theta_1)$ ও $f(\theta_2)$ প্রত্যেকে আলাদাভাবে θ_1 ও θ_2-এর অপেক্ষক। f-এর গাণিতিক প্রকৃতি উষ্ণতার বিভিন্ন স্কেলে বিভিন্ন হইবে। সমীকরণ (6·19)-কে প্রমাণ করিবার জন্য আমরা তিনটি তাপীয় উৎস A, B, C-এর অস্তিত্ব কল্পনা করি। মনে করি, যে কোন স্কেলে উৎস-তিনটির উষ্ণতা যথাক্রমে θ_1, θ_2 ও θ_3, এবং $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$।

উৎস A ও B-এর মধ্যে একটি কার্নো এঞ্জিন (কার্যকরী তন্ত্র যাহাই হোক না কেন) চালনা করা হইল। মনে করি, ঐ এঞ্জিনটির একটি আবর্তনে উহা A উৎস হইতে Q_1 তাপ গ্রহণ করিয়া B উৎসে Q_2 তাপ বর্জন করিয়াছে। দ্বিতীয় একটি কার্নো এঞ্জিন, উৎস B ও উৎস C-এর মধ্যে চালনা করা হইবে। দ্বিতীয় কার্নো এঞ্জিনের কার্যকরী তন্ত্র এমনভাবে নিয়ন্ত্রিত হইয়াছে যে উহা B উৎস হইতে Q_2 তাপ গ্রহণ করিয়া C উৎসে Q_3 পরিমাণ তাপ বর্জন করিবে। সমীকরণ (6·18) অনুসারে,

$$\text{প্রথম এঞ্জিনের জন্য,} \quad \frac{Q_1}{Q_2}=F(\theta_1, \theta_2)$$

$$\text{এবং দ্বিতীয় এঞ্জিনের জন্য,} \quad \frac{Q_2}{Q_3}=F(\theta_2, \theta_3)$$

প্রথম ও দ্বিতীয় কার্নো এঞ্জিন একযোগে চালিত হইলে উভয়ের একটি করিয়া আবর্তনে আমরা বস্তুতঃ উৎস A ও C-এর মধ্যে চালিত কার্নো এঞ্জিনের একটি আবর্তনের ফল পাইব। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, প্রথম এঞ্জিন উৎস B-তে Q_2 তাপ বর্জন করিয়াছে এবং দ্বিতীয় এঞ্জিনটি ঐ একই উৎস হইতে Q_2 তাপ গ্রহণ করিয়াছে। ফলে, তাপীয় উৎস B-এর তাপীয় অবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না। উভয়ের যৌথ প্রচেষ্টায় (যৌথ কার্নো এঞ্জিন) θ_1

উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে Q_1 তাপ সংগৃহীত হইয়া θ_3 উষ্ণতার তাপীয় উৎসে Q_3 তাপ নিক্ষিপ্ত হইবে।

এই যৌথ কার্নো এঞ্জিনের জন্য $\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_1, \theta_3)$

কিন্তু যেকোন অবস্থাতেই $\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \frac{Q_2}{Q_3}$

সুতরাং $F(\theta_1, \theta_3) = F(\theta_1, \theta_2)\, F(\theta_2, \theta_3)$ ··· (6·20)

সমীকরণ (6·20) অপেক্ষক F-এর একটি বৈশিষ্ট্য উল্লেখ করিতেছে। নিম্নলিখিত উপায়ে এই সমীকরণটিকে লেখা যাইতে পারে

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_1, \theta_3)}{F(\theta_2, \theta_3)} \quad \cdots \quad (6{\cdot}21)$$

লক্ষ্য করা যায় যে, সমীকরণ (6·21)-এর বামদিকের পদটি θ_3 নিরপেক্ষ, সেই কারণে ডানদিকে θ_3-র জন্য যেকোন নির্দিষ্ট মান অনুমান করা যাইতে পারে। আবার θ_3-র কোন ধ্রুবক মানের জন্য $F(\theta_1, \theta_3)$-কে কেবলমাত্র θ_1-এর অপেক্ষক বলা যায়। সমীকরণ (6·21)-এর সাহায্যে

$$\frac{Q_1}{Q_2} = F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_1, \theta_3 = \text{ধ্রুবক})}{F(\theta_2, \theta_3 = \text{ধ্রুবক})}$$

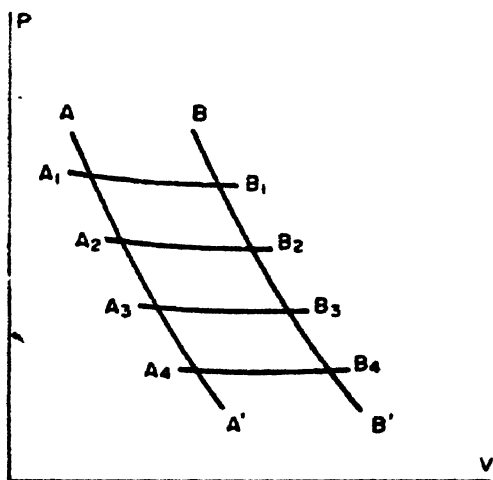
$$= \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)} \quad \cdots \quad (6{\cdot}22)$$

$F(\theta_1, \theta_3 = \text{ধ্রুবক}) = f(\theta_1)$ লেখা হইয়াছে। $f(\theta)$ অপেক্ষকের বৈশ্লেষিক গঠন (analytical form) জানা সম্ভব নয়—তবে বলা যায় যে, $f(\theta)$ অবশ্যই θ-র ক্রমবর্ধমান অপেক্ষক (monotonically increasing function of θ) হইবে। তাপগতীয় স্কেলে বা নিরপেক্ষ স্কেলে $f(\theta) = K$ তাপীয় উৎসের উষ্ণতা নির্দেশ করে। নিরপেক্ষ স্কেলে দুইটি তাপীয় উৎসের উষ্ণতার অনুপাত, ঐ দুই উৎসের সহিত কার্নো এঞ্জিন যে তাপ-বিনিময় করে, তাহাদের অনুপাতের সমান। উষ্ণতার এই স্কেল উৎক্রমনীয় কার্নো এঞ্জিনের বৈশিষ্ট্যের উপর নির্ভর করে। বরফের হিমাঙ্ক ও প্রমাণ-চাপে জলের স্ফুটনাঙ্কের ব্যবধান 100° ধরিয়া লইয়া নিরপেক্ষ স্কেল ও আদর্শ গ্যাস-স্কেলের অভিন্নতা পূর্বেই প্রমাণ করা হইয়াছে।

এক্ষণে প্রশ্ন হইল আদর্শ গ্যাসের সাহায্য ব্যতীত কিভাবে কেল্‌ভিন-স্কেলে 1° পার্থক্য স্থির করিতে পারি ? কেল্‌ভিন-স্কেলে বরফের হিমাঙ্ক ও প্রমাণ-চাপে বাষ্পের উষ্ণতার অন্তর 100° ধরা হইয়াছে। ঐ দুইটি উৎসের মধ্যে 100-টি কার্নো এঞ্জিন এমন ভাবে চালানো হইল যে, প্রথম এঞ্জিনটি K_1 উষ্ণতার [বাষ্পের উষ্ণতা K_1] উৎস হইতে Q_1 তাপ গ্রহণ করিয়া W কার্য করে এবং K_2 উষ্ণতার উৎসে Q_2 তাপ বর্জন করে, দ্বিতীয় এঞ্জিনটি ঐ উৎস হইতে Q_2 তাপ গ্রহণ করে এবং W কার্য করিবার পরে K_3 উষ্ণতার উৎসে Q_3 তাপ বর্জন করে।···

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = \cdots = \cdots \quad \cdots \quad (6\cdot23)$$

$$\text{এবং} \quad \frac{Q_1}{K_1} = \frac{Q_2}{K_2} = \frac{Q_3}{K_3} = \cdots = \cdots \quad \cdots \quad (6\cdot24)$$

$$\therefore \quad K_1 - K_2 = K_2 - K_3 = \cdots = \quad \cdots \quad (6\cdot25)$$

চিত্র 6·13

চিত্র (6·13)-তে AA′ এবং BB′ দুইটি রুদ্ধতাপ লেখ (two adiabatics)। A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3, A_4B_4 সমোষ্ণ লেখগুলিকে এমনভাবে অঙ্কন করা হইয়াছে যে $A_1B_1B_2A_2$, $A_2B_2B_3A_3$, $A_3B_3B_4A_4$ ক্ষেত্রগুলির ক্ষেত্রফল সমান (প্রত্যেকটি এঞ্জিন একই কার্য করে এবং সূচক চিত্রে ঐ কার্য আবদ্ধ ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলের সমান)।

সমীকরণ (6·25) অনুযায়ী সমোষ্ণ রেখাগুলির অন্তর সমান হইবে। এক্ষেত্রে যেহেতু বরফ ও বাষ্পের উষ্ণতার অন্তরকে সমান 100 ভাগে ভাগ করা হইয়াছে, সেই কারণে

$$K_1 - K_2 = K_2 - K_3 = \cdots = 1^\circ$$

অর্থাৎ, কেল্‌ভিন স্কেলে দুইটি উৎসের উষ্ণতার অন্তর $A_1B_1B_2A_2$ ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলের সমানুপাতিক।

পরম শূন্য (Absolute zero)—সমীকরণ (6·22) অনুযায়ী, $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{K_1}{K_2}$। উষ্ণতার নিরপেক্ষ স্কেলে $K_2 = 0°K$ হইলে $Q_2 = 0$। এক্ষেত্রে কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা সর্বাধিক ($\eta = 1$) হইবে। অর্থাৎ নিরপেক্ষ স্কেলে কোন উৎসের উষ্ণতা 0°K হইবে, যদি ঐ উৎস এবং অন্য যেকোন উৎসের মধ্যে কার্নো এঞ্জিন চালনা করিলে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে 1 হয়। অন্যভাবে বলা যায়, 0°K উষ্ণতার উৎস এবং অন্য যেকোন উৎসের মধ্যে কার্নো এঞ্জিন চালনা করিলে গৃহীত তাপের সমস্তটুকুর বিনিময়ে কার্য সম্পাদিত হয়। এই উষ্ণতায় উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তন্ত্র কোন তাপ-বিনিময় করে না ($Q_0 = 0$) বলিয়া 0°K উষ্ণতার সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তন রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনও বটে। দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে সম্পাদিত কার্য কোন অবস্থাতেই গৃহীত তাপের অধিক হইতে পারে না ($\eta \not> 1$), এই কারণে Q_1/Q_2 অনুপাতটি এবং সেই সঙ্গে K_1/K_2 অনুপাতটি অবশ্যই ধনাত্মক রাশি হইবে। অর্থাৎ নিরপেক্ষ স্কেলে উষ্ণতার পাঠ সকলক্ষেত্রে ধনাত্মক সংখ্যা অথবা সকলক্ষেত্রে ঋণাত্মক সংখ্যা হইবে। উষ্ণতার এই স্কেলে একটি পাঠ 0°K হওয়ায় কোন পাঠই ঋণাত্মক হইতে পারে না। অতএব, নিরপেক্ষ স্কেলে উষ্ণতার অবম (lowest) পাঠ হইবে 0°K। লক্ষ্য করা যায়, কোন বস্তুর উষ্ণতা ঋণাত্মক সংখ্যা দ্বারা সূচিত হইলে $\eta > 1$, কিন্তু দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে ইহা অসম্ভব। দ্বিতীয় সূত্রের একটি গুরুত্বপূর্ণ অনুসিদ্ধান্ত হইবে—প্রকৃতিতে সর্বনিম্ন উষ্ণতার তাপীয় উৎসের উষ্ণতা হইবে 0°K। তৃতীয় সূত্র বলিতেছে যে, কোনক্রমেই 0°K উষ্ণতায় পৌঁছানো যাইবে না (বিস্তৃত আলোচনা 14·3 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য)।

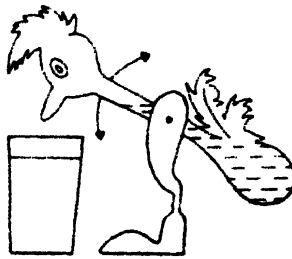
প্রশ্নমালা

1. বিভিন্ন উপায়ে দ্বিতীয় সূত্রকে বিবৃত কর। এই সকল বিবৃতির তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর এবং ইহাদের তুল্যতা প্রমাণ কর।

2. দ্বিতীয় সূত্র সম্পর্কে প্লাঙ্ক, কেল্‌ভিন ও ক্লসিয়াসের বিবৃতি উল্লেখ কর এবং ইহাদের দৃষ্টিভঙ্গীর উপর আলোকপাত কর। প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের পার্থক্য কি ?

3. উৎক্রমনীয় ও অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পার্থক্য বুঝাইয়া দাও এবং যথোপযুক্ত উদাহরণের সাহায্যে দেখাও যে, স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তন মাত্রেই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন। অনুৎক্রমনীয়তার কারণেই যে দ্বিতীয় সূত্রের উদ্ভব হইয়াছে সেই বিষয়ে আলোচনা কর।

4. দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি বলিতে কি বুঝ ? বাস্তবে ইহা সম্ভব কি ? প্রথম ও দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতির মধ্যে মূলগত পার্থক্য কি ? দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতির অসম্ভাব্যতা এবং দ্বিতীয় সূত্র সম্পর্কে প্লাঙ্ক-কেল্‌ভিনের বিবৃতি যে সমার্থক সে সম্পর্কে আলোচনা কর।

5. চিত্রে অঙ্কিত চীনদেশের এই পুতুলটি কিভাবে দ্বিতীয় সূত্রকে অনুসরণ করিতেছে তাহা ব্যাখ্যা কর :

[এই পুতুল আজকাল অনেক দোকানেই দেখিতে পাওয়া যায়। পাখিটি দুলিতে থাকা অবস্থায় হঠাৎ পাত্রে-রাখা জলের মধ্যে মুখ ডুবাইয়া দেয় এবং কিছুক্ষণ পরেই মুখ তুলিয়া লয়। কিছুক্ষণ দুলিবার পর ইহা পুনরায় জলের পাত্রে মুখ ডুবাইয়া দেয়। এই প্রক্রিয়া চলিতেই থাকে এবং এজন্য অন্য কোন যান্ত্রিক ব্যবস্থার সাহায্য লওয়া হয় না।]

6. কার্নো এঞ্জিন-চক্রের বর্ণনা দাও। তাপ-প্রদায়ক ও তাপ-গ্রাহকের উষ্ণতা গ্যাস-স্কেলে T_1 ও T_2 হইলে ঐ দুই উৎসের মধ্যে আবর্তিত আদর্শ গ্যাস কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব কর। কার্নো এঞ্জিনের বৈশিষ্ট্য কি ?

7. কার্নো এঞ্জিন-চক্রের বর্ণনা দাও এবং ঐ এঞ্জিনের বৈশিষ্ট্যগুলি উল্লেখ কর। কার্নো উপপাদ্যকে বিবৃত কর এবং উহার প্রমাণ দাও।

8. প্রমাণ কর যে, দুইটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কার্যকরী তন্ত্রের পরিমাণ অথবা প্রকৃতির উপর কোনক্রমেই নির্ভর করে না এবং ঐ দুই উৎসের মধ্যে কার্যরত অন্য যেকোন এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা অপেক্ষা কম।

তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা বৃদ্ধি করিয়া অথবা খাদের উষ্ণতা হ্রাস করিয়া কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা বৃদ্ধি করা যায়। একই উষ্ণতা পরিবর্তনে কোন্ ব্যবস্থাটি বেশী লাভজনক হইবে ?

9. কার্নো এঞ্জিন ও কার্নো হিমায়কের মধ্যে পার্থক্য কি ? একটি কার্নো এঞ্জিন ও একটি কার্নো হিমায়কে একই কার্যকরী তন্ত্র একই পরিমাণে লওয়া হইল। ইহাদের পরস্পরের সহিত যুক্ত করিয়া দুইটি তাপীয় উৎসের মধ্যে চালনা করিলে কি হইবে ?

10. হিমায়কের কৃতি-গুণাংক বলিতে কি বুঝ ? দেখাও যে, দুইটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্নো হিমায়কের কৃতি-গুণাংক সর্বাপেক্ষা বেশী।

11. দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে কিভাবে উষ্ণতার পরম স্কেল স্থির করা সম্ভব সে বিষয় আলোচনা কর। উষ্ণতার পরম স্কেল কি অনন্য ?

দেখাও যে, সেণ্টিগ্রেড পরম স্কেল ও আদর্শ গ্যাস-স্কেল অভিন্ন।

12. কার্নো সূত্রের তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর। দুইটি নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্যরত আদর্শ গ্যাস কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার হিসাব হইতে কিভাবে উষ্ণতার পরম স্কেল স্থির করা সম্ভব ?

কোন্ বিশেষ ক্ষেত্রে পরম স্কেলকে কেল্‌ভিন স্কেল বলা হয় ? কেল্‌ভিন স্কেল ও আদর্শ গ্যাস-স্কেলের অভিন্নতা প্রমাণ কর। কেল্‌ভিন স্কেলে অবম উষ্ণতা কত ?

14. কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার হিসাব হইতে কিভাবে তন্ত্র-নিরপেক্ষ উষ্ণতার স্কেল স্থির করা সম্ভব তাহা বুঝাইয়া দাও।

15. কার্নো এঞ্জিনে খাদের উষ্ণতা 10°C এবং উহার যান্ত্রিক-দক্ষতা 30% ; তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা কি পরিমাণে বৃদ্ধি করিলে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা 50% হইবে ?

16. একটি কার্নো এঞ্জিনে তাপ-প্রদায়ক ও খাদের উষ্ণতা যথাক্রমে 10°C ও 100°C। এঞ্জিনের প্রতিটি আবর্তনে 1000 kilogram-metre কার্য পাওয়া যায়। তাপ-প্রদায়ক হইতে গৃহীত তাপ (ক্যালরিতে) হিসাব কর।

17. একটি কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা 1/6, খাদের উষ্ণতা 65°C হ্রাস করিবার পর এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা দ্বিগুণ হইল। তাপ-প্রদায়ক ও খাদের উষ্ণতা হিসাব কর।

18. একজন এঞ্জিনিয়ার একটি এঞ্জিনের নকশা পেশ করিয়া উহা প্রস্তুত করিতে ব্যাঙ্কের নিকট অর্থ ঋণ প্রার্থনা করিলেন। এঞ্জিনটির সম্পর্কে নিম্নলিখিত তথ্য জানানো হইয়াছে—

তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা $= 400°K$

খাদের উষ্ণতা $= 200°K$

প্রতিটি আবর্তনে গৃহীত তাপ $= 25.2 \times 10^3$ k-cal

বর্জিত তাপ $= 10.08 \times 10^3$ k-cal

এবং মোট কার্য $= 15$ k-wh

ব্যাঙ্কের পক্ষে ঋণ দেওয়া যুক্তিযুক্ত হইবে কি ? কারণ দেখাও।

19. কার্নো এঞ্জিনের তাপ-প্রদায়ক ও খাদের উষ্ণতা যথাক্রমে 527°C 127°C, ঐ এঞ্জিনের ক্ষমতা (power) 750 watt। প্রতি মিনিটে উৎস হইতে কি পরিমাণে তাপ গৃহীত হইয়াছে ? ঐ সময়ে খাদে কি পরিমাণ তাপ নিক্ষিপ্ত হইয়াছে ?

20. দেখাও যে, দুইটি উৎক্রমনীয় রুদ্ধতাপ লেখ কখনই পরস্পরের সহিত মিলিত হইতে পারিবে না।

21. কোন একটি পাত্রস্থিত বরফ প্রতি ঘণ্টায় 10 kgm পরিমাণে গলিয়া জল হয়। হিমায়কের সাহায্যে বরফকে গলন হইতে রক্ষা করিতে মোটরের ন্যূনতম ক্ষমতা (H.P) কি হওয়া দরকার ? বায়ুমণ্ডলের উষ্ণতা 27°C।

22. কার্নো হিমায়কে ব্যবহৃত 1000 watt মোটরের যান্ত্রিক-দক্ষতা 60%। ঐ হিমায়কের সাহায্যে 9 gm জলকে বরফে পরিণত করিতে যে সময় লাগে তাহা হিসাব কর। জলের উষ্ণতা 20°C ধর।

23. 2100°K ও 700°K উষ্ণতার দুইটি তাপীয় উৎসের মধ্যে আবর্তিত একটি এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা 40%। ঐ দুইটি উৎসের মধ্যে সর্বাধিক যান্ত্রিক-দক্ষতা সম্পন্ন এঞ্জিনের সহিত ঐ এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা তুলনা কর।

24. একটি হিমায়কের কৃতি-গুণাংক কার্নো হিমায়কের কৃতি-গুণাংকের অর্ধেক। 200°K উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে 1000 cal তাপ সংগ্রহ করিয়া 400°K উষ্ণতার উৎসে তাপ নিক্ষিপ্ত হইল। উষ্ণতর উৎসে নিক্ষিপ্ত তাপের পরিমাণ কত? হিমায়কটির কৃতি-গুণাংক হিসাব কর।

25. গৃহে ব্যবহৃত একটি হিমায়কের অভ্যন্তরে উষ্ণতা 0°C এবং বাহিরে উষ্ণতা 25°C। বাহির হইতে প্রতি 24 ঘণ্টায় 8×10^6 Joules তাপ হিমায়কে প্রবেশ করিয়া বরফকে জলে পরিণত করে। একটি কার্নো হিমায়ক চালাইয়া ঐ গলন রোধ করা গেল। কার্নো হিমায়কে ব্যবহৃত মোটরের ক্ষমতা কত? প্রতি kilowatt-hour শক্তির জন্য 40 paisa ব্যয় হইলে দৈনিক ব্যয় কি হইবে?

সপ্তম পরিচ্ছেদ

এন্‌ট্রপি (Entropy)

7·1. ক্লসিয়াসের উপপাদ্য (Claussius theorem) :

মনে করা যাক, একটি তাপগতীয় তন্ত্র S—রাসায়নিক অথবা অন্য যেকোন তন্ত্র, উহার একটি আবর্তনের শেষে পূর্বের অবস্থায় ফিরিয়া আসিয়াছে। এই পরিক্রমায় উহা T_1, T_2, $T_3 \cdots T_i \cdots T_n$ উষ্ণতার n-টি তাপীয় উৎস হইতে যথাক্রমে Q_1, Q_2, $Q_3 \cdots Q_i \cdots Q_n$ তাপ গ্রহণ করিয়াছে। যদি কোন ক্ষেত্রে তন্ত্র S তাপ বর্জন করে, তবে Q ঋণাত্মক হইবে। মনে রাখিতে হইবে T_1 ইত্যাদি উষ্ণতা পরম স্কেলে গণনা করা হইয়াছে।

এক্ষেত্রে প্রমাণ করা যায়

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

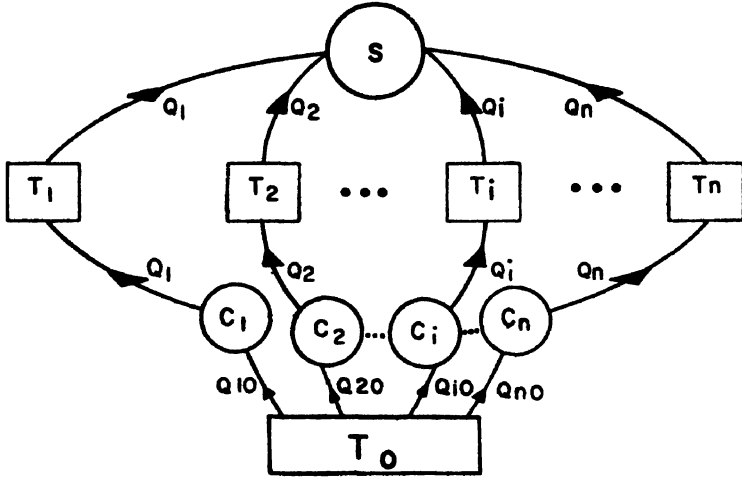
উৎক্রমনীয় পরিক্রমায় সমান চিহ্ন এবং অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে অসম চিহ্ন প্রযোজ্য হইবে।

প্রমাণ : পূর্বোক্ত n-টি তাপীয় উৎস ছাড়াও T_0 উষ্ণতার অন্য একটি তাপীয় উৎসকে কল্পনা করা যাক। ধরা যাক, n-টি উৎক্রমনীয় এঞ্জিন C_1, $C_2 \cdots C_n$ (n-টি কার্নো এঞ্জিন মনে করা যাইতে পারে) যথাক্রমে T_0 এবং T_1, T_0 এবং $T_2 \cdots$, T_0 এবং T_n উষ্ণতার তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্য করিতেছে।

উৎক্রমনীয় এঞ্জিন C_i-এর কার্যকরী তন্ত্র এমন পরিমাণে লওয়া হইয়াছে যে, একটি পূর্ণ আবর্তনে উহা T_0 উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে Q_{i0} পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে ও T_i উষ্ণতার তাপীয় উৎসে Q_i তাপ বর্জন করে। উৎক্রমনীয় এঞ্জিনের বৈশিষ্ট্য হইতে আমরা জানি

$$\frac{Q_{i0}}{Q_i} = \frac{T_0}{T_i} \quad \text{অথবা} \quad Q_{i0} = Q_i \frac{T_0}{T_i}$$

অনুরূপভাবে $Q_{10}, Q_{20}, \cdots$ ইত্যাদির মান জানিতে পারিব। Q_i ঋণাত্মক হইলে, Q_{i0} ধনাত্মক হইবে।

আমরা একটি যৌথ এঞ্জিন-চক্র কল্পনা করি—এই যৌথ এঞ্জিন-চক্রে তন্ত্র S এবং এঞ্জিন C_1, $C_2 \cdots C_n$-এর প্রত্যেকে একবার করিয়া আবর্তিত হয় (চিত্র 7·1)। এই যৌথ এঞ্জিন-চক্রে T_1, $T_2 \cdots T_n$ উষ্ণতার উৎসে তাপীয় অবস্থার কোন পরিবর্তন হইবে না। এঞ্জিন C_i $(i=1, 2, \cdots n)$ কর্তৃক T_i উষ্ণতার তাপীয় উৎসে বর্জিত তাপ Q_i এবং তন্ত্র S কর্তৃক T_i উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে গৃহীত তাপ Q_i। সুতরাং T_i $(i=1, 2 \cdots\cdots n)$

চিত্র 7·1

উষ্ণতার তাপীয় উৎস মোটের উপর তাপ-বিনিময় করিবে না। পক্ষান্তরে T_0 উষ্ণতার উৎস হইতে মোট গৃহীত তাপ

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{n} Q_{i0} = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}$$

আবর্তনের শেষে এঞ্জিন C_1, $C_2 \cdots C_n$ এবং তন্ত্র S প্রত্যেকেই নিজের প্রারম্ভিক তাপীয় অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিয়াছে। কেবলমাত্র T_0 উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে গৃহীত তাপ Q_0 এঞ্জিন C_1, $C_2, \cdots C_n$ ও তন্ত্র S কর্তৃক সম্পূর্ণরূপে কার্যে রূপান্তরিত হয়। এক্ষেত্রে Q_0 ধনাত্মক রাশি হইলে দ্বিতীয় সূত্রের (কেল্‌ভিনের উক্তি) সহিত বিরোধ ঘটিবে। অতএব Q_0 ধনাত্মক রাশি হইতে পারে না।

$$\text{অর্থাৎ, } Q_0 \leq 0 \text{ অথবা, } \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \qquad (7{\cdot}1)$$

মনে রাখিতে হইবে T_0 পরম স্কেলে উষ্ণতা, অতএব উহা ধনাত্মক সংখ্যা। এঞ্জিন $C_1, C_2, C_3, \cdots C_n$-এর প্রত্যেকটি উৎক্রমনীয় এঞ্জিন। তন্ত্র S উৎক্রমনীয় পথে আবর্তিত হইলে যৌথ-এঞ্জিনটিকে বিপরীত দিকে চালন করা যাইতে পারে। তন্ত্র S সেক্ষেত্রে T_i-উষ্ণতার তাপীয় উৎসে তাপ বর্জন করিবে এঞ্জিন C_i ঐ তাপীয় উৎস হইতে সেই তাপ গ্রহণ করিবে। এজন্য Q_i এবং Q_{i_0}-এর প্রত্যেকের চিহ্নের পরিবর্তন হইবে।

$$\text{অতএব,} \quad \sum_{i=1}^{n} -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \text{ অথবা, } \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \qquad \cdots \quad (7\cdot2)$$

তন্ত্র S উৎক্রমনীয় চক্রে আবর্তিত হইলে সমীকরণ (7·1) ও সমীকরণ (7·2) উভয়-ই প্রযোজ্য হইবে। কেবলমাত্র সমান চিহ্নের ক্ষেত্রে ইহা সম্ভব।

$$\text{অতএব,} \quad \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (7\cdot3)$$

তন্ত্র যদি অনুৎক্রমনীয় পথে আবর্তিত হয় তবে সমান চিহ্ন ব্যবহার করা চলিবে না। অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সংজ্ঞা অনুসারে বলা যায় যে, তন্ত্র S উহার আবর্তন পথে এমন কোন পরিবর্তন সৃষ্টি করিয়াছে যাহা পারিপার্শ্বিক মাধ্যমকে অপরিবর্তিত রাখিয়া কোনক্রমেই বিনষ্ট করা যাইবে না। তন্ত্র S-উহার আবর্তনে কেবলমাত্র $T_1, T_2 \cdots, T_n$ উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে $Q_1, Q_2, \cdots\cdots Q_n$ তাপ গ্রহণ করিয়া থাকে এবং ঐ পরিবর্তনকে প্রশমিত করিতে $C_1, C_2 \cdots C_n$ এঞ্জিন T_0 উষ্ণতার উৎস হইতে মোট Q_0 তাপ সংগ্রহ করে। $Q_0 = 0$ হওয়ার অর্থ T_0 উষ্ণতার তাপীয় উৎসেও কোন পরিবর্তন হইবে না। কিন্তু তন্ত্র S-এর আবর্তন পথটি অনুৎক্রমনীয় পথ বলিয়া ইহা অসম্ভব। অতএব অনুৎক্রমনীয় চক্রে অসম চিহ্ন ব্যবহার করিতে হইবে।

উপরোক্ত সিদ্ধান্ত প্রমাণ করিতে আমরা নির্দিষ্ট উষ্ণতার কয়েকটি তাপীয় উৎসের অস্তিত্ব কল্পনা করিয়াছি এবং তন্ত্র S ঐ নির্দিষ্ট উষ্ণতার তাপীয় উৎসগুলির সহিত তাপ-বিনিময় করে বলিয়া ধরা হইয়াছে। এক্ষণে যদি ধরা হয় $T_1, T_2, \cdots$ ইত্যাদি উষ্ণতাগুলির পার্থক্য খুবই সামান্য (infinitesimally close) হয় তবে বলা যায় S সন্তত-বণ্টিত (continuously distributed) উষ্ণতার তাপীয় উৎসের সহিত তাপ-বিনিময় করিয়াছে।

সমীকরণ (7·3)-এ বিভিন্ন উষ্ণতায় Q_i/T_i-এর সমষ্টির পরিবর্তে সমাকলনের সাহায্যে লেখা যায়

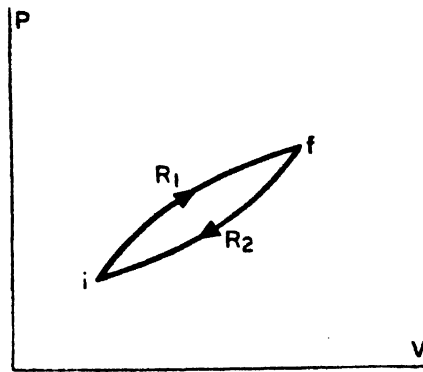
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \qquad \cdots \quad (7·4)$$

উপরের সম্বন্ধটিতে তন্ত্র S-এর আবর্তন পথটি উৎক্রমনীয় হইলে সমান চিহ্ন ও অনুৎক্রমনীয় হইলে অসম চিহ্ন ব্যবহার করিতে হইবে। এই সম্বন্ধটি ক্লসিয়াসের উপপাদ্য হিসাবে অভিহিত হয়।

উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, ক্লসিয়াসের উপপাদ্যে T অথবা T_i তন্ত্রের উষ্ণতা নির্দেশ করে না। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তন্ত্র S এবং তাপীয় উৎস একই উষ্ণতায় থাকে এবং সেজন্য T-কে তন্ত্রের উষ্ণতা মনে করা যাইতে পারে। এই অবস্থায় $\delta Q/T$-এর সমাকল সম্পূর্ণভাবে তন্ত্রের বৈশিষ্ট্য নির্দেশ করিবে।

7·2. এন্ট্রপি (Entropy) :

ধরা যাক, কোন একটি তাপগতীয় তন্ত্রের প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা সূচক চিত্রে i-বিন্দু দ্বারা এবং তাপীয় অবস্থা পরিবর্তনের পর অন্তিম সাম্যাবস্থা f-বিন্দু দ্বারা নির্দিষ্ট হইয়াছে।

তাপগতীয় তন্ত্র বিভিন্ন উৎক্রমনীয় পথে প্রাথমিক সাম্যাবস্থা হইতে অন্তিম সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইতে পারে। মনে করি, R_1 উৎক্রমনীয় পথে তন্ত্র i-সাম্যাবস্থা হইতে f-সাম্যাবস্থায় পৌঁছিয়াছে এবং পরে

চিত্র 7·2

R_2 উৎক্রমনীয় পথে উহা পুনরায় প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিয়াছে। এক্ষেত্রে iR_1fR_2i একটি উৎক্রমনীয় চক্র নির্দেশ করে (চিত্র 7·2)।

ক্লসিয়াসের উপপাদ্য অনুসারে

$$\oint_{iR_1fR_2i} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

অথবা, $$\int_i^f \frac{\delta Q_{(R_1)}}{T} + \int_f^i \frac{\delta Q_{(R_2)}}{T} = 0$$

R_1 এবং R_2 দ্বারা প্রথম এবং দ্বিতীয় উৎক্রমনীয় পথে পরিবর্তন সূচিত হয়। যেহেতু, R_2 একটি উৎক্রমনীয় পথ

$$-\int_f^i \frac{\delta Q_{(R_2)}}{T} = \int_i^f \frac{\delta Q_{(R_2)}}{T}$$

অতএব, $$\int_i^f \frac{\delta Q_{(R_1)}}{T} = \int_i^f \frac{\delta Q_{(R_2)}}{T} \qquad \cdots \quad (7{\cdot}5)$$

প্রারম্ভিক এবং অন্তিম অবস্থার মধ্যে অসীম সংখ্যক উৎক্রমনীয় পথ কল্পনা করা যাইতে পারে—R_1 এবং R_2 যেকোন দুইটি পথ।

সিদ্ধান্ত : উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে $\delta Q_{(R)}/T$-এর সমাকল নির্দিষ্ট পথের উপর নির্ভরশীল নয়। প্রাথমিক সাম্যাবস্থা 'i' এবং অন্তিম সাম্যাবস্থা f-এর মধ্যে যেকোন উৎক্রমনীয় পথে $\delta Q_{(R)}/T$-এর সমাকল একটি নির্দিষ্ট রাশি।

যেহেতু δQ একটি অসম্পূর্ণ অবকল, i ও f বিন্দুর মধ্যে $\delta Q_{(R)}$-এর সমাকল পথের উপর নির্ভরশীল। i ও f সংযোগকারী বিভিন্ন পথের জন্য ইহা বিভিন্ন হইবে, পক্ষান্তরে $\delta Q_{(R)}/T$-এর সমাকল i ও f সংযোগকারী বিভিন্ন পথের জন্য একই হয়। ইহা কেবলমাত্র প্রারম্ভিক সাম্যবস্থা (i-বিন্দু) এবং অন্তিম সাম্যাবস্থার (f-বিন্দু) উপর নির্ভর করে। সম্পূর্ণ অবকলের ক্ষেত্রেই ইহা সম্ভব। অতএব বলা যায় $\delta Q_{(R)}/T$ একটি সম্পূর্ণ অবকল। অর্থাৎ $\delta Q_{(R)}/T$ এই অবকলটি তাপগতীয় তন্ত্রের কোন একটি ধর্মের পরিবর্তন সূচিত করে। এই ধর্মকে এনট্রপি S আখ্যা দিলে বলা যায়,

$$dS = \frac{\delta Q_{(R)}}{T} \qquad \cdots \quad (7{\cdot}6a)$$

উৎক্রমনীয় পথে অণু-পরিমাণ গৃহীত তাপকে $\delta Q_{(R)}$ লেখা হইয়াছে। কোন সসীম বা finite পরিবর্তনের জন্য

$$S_f - S_i = \Delta S = \int \frac{\delta Q_{(R)}}{T} \qquad (7{\cdot}6b)$$

লক্ষ্য করা যাইতে পারে $\delta Q_{(R)}$ এই অসম্পূর্ণ অবকলটিকে পরম স্কেলে উষ্ণতা T দ্বারা ভাগ করিয়া সম্পূর্ণ অবকলে রূপান্তরিত করা সম্ভব হইয়াছে। এক্ষেত্রে $1/T$-কে $\delta Q_{(R)}$-এর সমাকল গুণিতক বলা যায়।

এনট্রপির সংজ্ঞার কয়েকটি বৈশিষ্ট্য—(7·6*a* ও 7·6*b*) সমীকরণ-দুটিতে এনট্রপির যে সংজ্ঞা দেওয়া হইয়াছে তাহার কয়েকটি বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করা যাইতে পারে। ক্লসিয়াসের উপপাদ্যের সাহায্যে প্রমাণ করা হইয়াছে যে, তাপগতীয় তন্ত্র যদি উৎক্রমনীয় পথে i-সাম্যাবস্থা হইতে f-সাম্যাবস্থায় যায় তবে ঐ ক্ষেত্রে $\delta Q_{(R)}/T$-এর সমাকল বিভিন্ন উৎক্রমনীয় পথে একই হইবে। অবশ্যই বলা চলে এই সমাকল কেবলমাত্র i ও f-অবস্থার উপর নির্ভর করে। আমরা এই সমাকলকে $S(fi)$ দ্বারা নির্দেশ করি। যদি c তাপগতীয় তন্ত্রের অন্য একটি অবস্থা হয় তবে c ও i এবং c ও f-এর মধ্যে সমাকলটির মান হইবে $S(ic)$ ও $S(fc)$। সমাকলনের সংজ্ঞা হইতে লেখা যায়

$$S(fi) = S(fc) - S(ic) \qquad \cdots \quad (7{\cdot}7)$$

যেহেতু ডান দিকের অন্তরফল c-অবস্থার উপর নির্ভর করে না, আমরা $S(ic)$-কে $S(i)$ ও $S(fc)$-কে $S(f)$ লিখিতে পারি এবং তখন লেখা যায়,

$$S(fi) = S(f) - S(i)$$

এখানে $S(f)$ শুধুমাত্র f-অবস্থার উপর নির্ভর করে ও $S(i)$ শুধুমাত্র i-অবস্থার উপর নির্ভর করে। $S(f)$-কে অবশ্যই আমরা f-অবস্থায় তন্ত্রের একটি তাপগতীয় ধর্ম বলিয়া নির্দেশ করিতে পারি এবং উহাকেই এনট্রপি আখ্যা দেওয়া হইয়াছে।

এনট্রপির সংজ্ঞা এমনভাবে দেওয়া হইয়াছে যে কেবলমাত্র দুই অবস্থার মধ্যে এনট্রপির প্রভেদ নির্ণয় করা সম্ভব। কিন্তু কোন একটি অবস্থায়

এন্‌ট্রপি সুনির্দিষ্ট নয় এবং উহার মান ইচ্ছানুযায়ী স্থির করা চলে। কোন একটি তাপগতীয় তন্ত্রে একটি অবস্থার এন্‌ট্রপি ইচ্ছানুযায়ী নির্দেশ করিলে অন্য সমস্ত অবস্থায় এন্‌ট্রপির মান নির্দিষ্ট হইয়া যায়। গতিবিদ্যায় ও তড়িৎবিদ্যায় বিভবের (potential) সংজ্ঞার ক্ষেত্রেও আমরা একই বৈশিষ্ট্য লক্ষ্য করিতে পারি।

কোন তাপগতীয় তন্ত্রের দুইটি অবস্থা f ও i নির্দিষ্ট করিয়া দিলেই আমরা উহাদের এন্‌ট্রপির প্রভেদ জানিতে পারি না। মনে করা যাক, একটি বস্তু T_f উষ্ণতায় ও P_f চাপে রহিয়াছে। উষ্ণতা T_i ও চাপ P_i বস্তুটির আর একটি তাপগতীয় অবস্থা নির্দেশ করে। এই দুই অবস্থায় এন্‌ট্রপির প্রভেদ কত? কেবলমাত্র P_f, T_f ও P_i, T_i হইতে আমরা ইহা নির্ণয় করিতে পারি না। ঐ প্রভেদ নির্ণয়ের জন্য একটি উৎক্রমনীয় পথে তন্ত্রকে i-অবস্থা হইতে f-অবস্থায় লইতে হইবে এবং তখন ঐ পথে (7·6a) অথবা (7·6b) সমীকরণের সংজ্ঞা ব্যবহার করিয়া এন্‌ট্রপির প্রভেদ নির্ণয় করিতে হইবে।

যদি অনুৎক্রমনীয় পথে কোন তাপগতীয় তন্ত্র i-অবস্থা হইতে f-অবস্থায় যায় তবে উহার এন্‌ট্রপির প্রভেদ কিরূপে নির্ণয় করিব? মনে রাখিতে হইবে অনুৎক্রমনীয় পথে সমীকরণ (7·6a) অথবা (7·6b)-এর সংজ্ঞা প্রযোজ্য নয়। অতএব ঐ পথে $\delta Q/T$-এর সমাকল যদি বাহির করা সম্ভবও হয়, তাহা হইলেও ঐ সমাকলের ফল দুই অবস্থার এন্‌ট্রপির প্রভেদ নির্দেশ করিবে না। এন্‌ট্রপির প্রভেদ নির্ণয় করিবার জন্য তন্ত্রটি বস্তুতঃ কোন্ পথে i হইতে f-অবস্থায় গিয়াছে ইহা জানিবার কোন প্রয়োজন নাই। কারণ এন্‌ট্রপির প্রভেদ শুধুমাত্র i ও f-এর উপর নির্ভর করে। তন্ত্রটি যে পথেই পরিবর্তিত হইয়া থাকুক, এন্‌ট্রপির প্রভেদ নির্ণয়ের জন্য আমরা কল্পনা করিব একটি উৎক্রমনীয় পথে তন্ত্রটি i হইতে f-অবস্থায় গিয়াছে। এবং সেই পথে $\delta Q(R)/T$-র সমাকল নির্ণয় করিয়া $S_f - S_i$ জানা যাইবে।

7·3. কয়েকটি সাধারণ ক্ষেত্রে এন্‌ট্রপির পরিবর্তন:

(*a*) **তাপ গ্রহণ**—m ভর-বিশিষ্ট কোন বস্তুকে T_1 হইতে T_2 উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হইল। ধরা যাক, ঐ বস্তুর আপেক্ষিক তাপ c, একটি ধ্রুবক—ইহা উষ্ণতার উপর নির্ভর করে না। এন্‌ট্রপির পরিবর্তন হিসাব

করিতে বস্তুটি উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে তাপ গ্রহণ করিয়া অবস্থার পরিবর্তন করিয়াছে কল্পনা করা হইবে।

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = mc\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = mc \ \ln. \frac{T_2}{T_1}$$

$$= mc \times 2{\cdot}303 \log \frac{T_2}{T_1} \qquad (7{\cdot}8)$$

প্রারম্ভিক এবং অন্তিম উষ্ণতা যথাক্রমে t_1°C এবং t_2°C হইলে

$$\Delta S = mc \times 2{\cdot}303 \log \left(\frac{t_2 + 273}{t_1 + 273}\right)$$

বস্তুকে শীতল করা হইলেও এন্‌ট্রপির পরিবর্তন হিসাব করিতে সমীকরণ (7·8) প্রযোজ্য হইবে। এক্ষেত্রে T_2 (অন্তিম উষ্ণতা) $< T_1$ (প্রারম্ভিক উষ্ণতা) এবং ΔS ঋণাত্মক হইবে। অতএব বুঝিতে হইবে এন্‌ট্রপি কমিয়াছে।

সিদ্ধান্ত—বস্তু উত্তপ্ত হইলে উহার এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পায়, শীতল হইলে এন্‌ট্রপি হ্রাস পায়।

(*b*) **অবস্থার রূপান্তর**—ধরা যাক, m ভর-বিশিষ্ট কোন বস্তু T উষ্ণতায় এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থায় (কঠিন হইতে তরল অথবা তরল হইতে গ্যাসীয়) রূপান্তরিত হইয়াছে। এই পরিবর্তনে লীন তাপ, ধরা যাক L।

$$\text{এন্‌ট্রপির পরিবর্তন} = \Delta S = S_2 - S_1 = \int^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{mL}{T} \qquad \cdots \quad (7{\cdot}9)$$

প্রথম অবস্থা হইতে দ্বিতীয় অবস্থায় রূপান্তরের সময় এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পাইলে দ্বিতীয় অবস্থা হইতে প্রথম অবস্থায় রূপান্তরে এন্‌ট্রপি হ্রাস পাইবে। কঠিন অবস্থায় বরফকে তাপ প্রয়োগ করিলে স্থির উষ্ণতায় উহা জলে রূপান্তরিত হইবে, অর্থাৎ L ধনাত্মক হইবে ও এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে। পক্ষান্তরে, জল হইতে স্থির উষ্ণতায় বরফে রূপান্তর ঘটিলে L ঋণাত্মক হইবে ও এন্‌ট্রপি হ্রাস পাইবে।

(*c*) **তাপ পরিবহণ**—মনে করি A_1 এবং A_2 দুইটি তাপীয় বস্তু। উহাদের উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 এবং T_2 এবং ধরা যাক $T_1 > T_2$।

এক্ষণে A_1 এবং A_2-এর মধ্যে সংযোগ স্থাপিত হইলে A_1 হইতে A_2-তে Q পরিমাণ তাপ পরিবাহিত হইবে। তাপীয় বস্তুদ্বয়ের তাপগ্রাহিতা অসীম বলিয়া কল্পনা করা যাক। সেক্ষেত্রে তাপ-গ্রহণে এবং তাপ-বর্জনে A_2 ও A_1-এর উষ্ণতার পরিবর্তন ঘটিবে না।

A_1-এর এনট্রপির পরিবর্তন : $\Delta S(A_1) = \int \frac{\delta Q}{T_1} = \frac{-Q}{T_1}$

A_2-এর এনট্রপির পরিবর্তন : $\Delta S(A_2) = \int \frac{\delta Q}{T_2} = \frac{+Q}{T_2}$

(*d*) **আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণ**—ধরা যাক, এক গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাস প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা (P_i, V_i, T_i) হইতে অন্তিম সাম্যাবস্থা $(P_f, V_f, T_f = T_i)$-এ পরিবর্তিত হইয়াছে। এই পরিবর্তনে গ্যাসের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় নাই। এক্ষেত্রে এনট্রপির পরিবর্তন হিসাব করিতে প্রারম্ভিক এবং অন্তিম সাম্যাবস্থার মধ্যে একটি উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ পথ কল্পনা করি। আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ পরিবর্তনে $dU = 0$।

অতএব $\delta Q = dU + PdV = PdV$

$$\therefore \quad S_f - S_i = \Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_i} = \int_i^f \frac{PdV}{T_i}$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $PV = RT_i$,

$$\therefore \quad \Delta S = R\int_i^f \frac{dV}{V} = R \, ln \cdot \frac{V_f}{V_i}$$

$$= R \times 2{\cdot}303 \log \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad \cdots \quad (7{\cdot}10)$$

যদি শুরুতেই গ্যাসের উপর প্রযুক্ত চাপ P_i হইতে P_f-এ পরিবর্তন করা হয় এবং গ্যাসের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন ঘটিতে দেওয়া না হয়, তবে গ্যাস একই অন্তিম সাম্যাবস্থায় পৌছাইবে।

সেক্ষেত্রে, $\delta Q = \delta W = P_f(V_f - V_i)$

এবং $\int_i^f \frac{\delta Q}{T_i} = R \frac{(V_f - V_i)}{V_f}$

স্মরণ রাখা প্রয়োজন যে, শেষোক্ত ক্ষেত্রে অবস্থার পরিবর্তন ঘটে অনুৎক্রমনীয় পথে। দেখা গেল,

$$\left(\int_i^f \frac{\delta Q}{T_i}\right)_I \neq \left(\int_i^f \frac{\delta Q}{T_i}\right)_R \qquad \begin{bmatrix} I \equiv \text{অনুৎক্রমনীয় পথ} \\ R \equiv \text{উৎক্রমনীয় পথ} \end{bmatrix}$$

কিন্তু উভয় ক্ষেত্রেই এনট্রপির পরিবর্তন একই হইবে এবং

$$\Delta S = R \times 2{\cdot}303 \log \frac{V_f}{V_i}$$

বাস্তব ক্ষেত্রে গ্যাস অথবা অন্য যেকোন তন্ত্রের পরিবর্তন অনুৎক্রমনীয় পথে ঘটিতে পারে। কিন্তু এই পরিবর্তনে

$$\Delta S \neq \left(\int_i^f \frac{\delta Q}{T}\right)_I$$

এনট্রপির পরিবর্তন জানিতে প্রারম্ভিক এবং অন্তিম অবস্থার মধ্যে কাল্পনিক উৎক্রমনীয় পথ ধরিয়া লইয়া $\delta Q_{(R)}/T$-এর সমাকলটি কষিতে হইবে।

(*e*) **রুদ্ধতাপ পরিবর্তন**—মনে করি কোন রুদ্ধতাপ পথে তাপগতীয় তন্ত্রটি প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা হইতে অন্তিম সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইয়াছে। রুদ্ধতাপ পরিক্রমায় $\delta Q = 0$।

রুদ্ধতাপ পরিবর্তন উৎক্রমনীয় উপায়ে হইলে

$$S_f - S_i = \Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{(R)}}{T} = 0$$

অর্থাৎ প্রারম্ভিক এবং অন্তিম অবস্থায় তন্ত্রের এনট্রপি একই থাকে। রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনকে এই কারণে সম-এনট্রপীয় (isentropic) পরিবর্তন বলা হয়।

রুদ্ধতাপ অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে এনট্রপি স্থির থাকে না। এক্ষেত্রে $\delta Q_{(I)}/T$ এনট্রপি পরিবর্তনের পরিমাপক নহে। পরবর্তী আলোচনায় দেখা যাইবে যে, রুদ্ধতাপ অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সকলক্ষেত্রেই এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। নিম্নে এরূপ একটি উদাহরণ আলোচিত হইল।

(*f*) **আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণ**—পূর্বে (4·8) অনুচ্ছেদে আমরা দেখিয়াছি যে, আদর্শ গ্যাসের জন্য রুদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণে $\Delta U = 0$। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে এই পরিবর্তনে $\Delta T = 0$, কারণ $\Delta U = C_v \Delta T$।

ধরা যাক, গ্যাসের প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা (P_i, V_i, T_i) এবং অন্তিম সাম্যাবস্থা ($P_f, V_f, T_f = T_i$)। গ্যাসের মুক্ত প্রসারণ অনুৎক্রমনীয় উপায়ে হইয়া থাকে। এবং এই অনুৎক্রমনীয় পথে $\delta Q_{(I)}/T$-এর সমাকল এনট্রপির পরিবর্তন নির্দেশ করিবে না।

এনট্রপির পরিবর্তন হিসাব করিতে এক্ষেত্রে এই রুদ্ধতাপ অনুৎক্রমনীয় পথের পরিবর্তে প্রারম্ভিক এবং অন্তিম সাম্যাবস্থার মধ্যে একটি উৎক্রমনীয় পথ কল্পনা করিতে হইবে। উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ পরিবর্তনে গ্যাস প্রারম্ভিক (P_i, V_i, T_i) অবস্থা হইতে অন্তিম (P_f, $V_f T_f = T_i$) অবস্থায় পরিবর্তিত হইতে পারে। এই সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পথে $\delta Q_{(R)}/T$-এর সমাকলই রুদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণে গ্যাসের এনট্রপির পরিবর্তন বুঝায়।

আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণে এনট্রপির পরিবর্তন

$$S_f - S_i = \Delta S = R \times 2{\cdot}303 \times \log \frac{V_f}{V_i} \qquad \cdots \quad (7{\cdot}11)$$

যেহেতু $V_f > V_i$, অতএব $\Delta S > 0$ হইবে।

(g) **আদর্শ গ্যাসের এনট্রপি**—মনে করা যাক, 1 গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাস আপাত-সাম্যীয় উপায়ে এক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইয়াছে। এক্ষেত্রে তন্ত্র কর্তৃক গৃহীত তাপ

$$\delta Q = dU + PdV = C_v dT + PdV$$

অথবা, $$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(C_v dT + PdV) = C_v \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V}$$

উষ্ণতার পরিবর্তনে আপেক্ষিক তাপের কোন পরিবর্তন হয় না ধরিলে সমাকলনের সাহায্যে লিখিতে পারি

$$S = C_v \, ln.\, T + R \, ln.\, V + S_0' \qquad \cdots \quad (7{\cdot}12a)$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, $C_p - C_v = R$,

অতএব, $$S = (C_p - R)\, ln.\, T + R\, ln.\, V + S_0'$$
$$= C_p \, ln.\, T + R\, ln.\, \frac{V}{T} + S_0$$
$$= C_p \, ln.\, T + R\, ln.\, \frac{R}{P} + S_0'$$
$$= C_p \, ln.\, T - R\, ln.\, P + S_0'' \qquad \cdots \quad (7{\cdot}12b)$$

অথবা, $S = C_p \; ln. \; \frac{PV}{R} - (C_p - C_v) \; ln. \; P + S_0$

$$= C_p \; ln. \; V + C_v \; ln. \; P + S_0''' \qquad (7{\cdot}12c)$$

n-গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে সমীকরণ $(7{\cdot}12a)$, $(7{\cdot}12b)$ ও $(7{\cdot}12c)$-কে এইভাবে লেখা যাইতে পারে—

$$S = nC_v \; ln. \; T + nR \; ln. \; V - nR \; ln. \; n + nS_0' \quad \cdots \; (7{\cdot}12d)$$

$$= nC_p \; ln. \; T - nR \; ln. \; P + nS_0'' \quad \cdots \; (7{\cdot}12e)$$

$$= nC_p \; ln. \; V + nC_v \; ln. \; P - nC_p \; ln. \; n + nS_0''' \cdots \; (7{\cdot}12f)$$

উপরের সমীকরণগুলিকে লিখিবার সময় স্মরণ রাখিতে হইবে যে n-গ্রাম-অণুর জন্য C_p, C_v, R ও S_0', S_0'', S_0''' প্রত্যেককে n দ্বারা গুণ করিতে হইবে, P ও T-তে কোন পরিবর্তন হইবে না ও V-এর পরিবর্তে V/n, অর্থাৎ প্রতি গ্রাম-অণুর আয়তন লিখিতে হইবে। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, n-গ্রাম-অণুর এন্ট্রপি, এক গ্রাম-অণুর এন্ট্রপির n-গুণ।

(*h*) **ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের এন্ট্রপি** (Entropy of Van-der Waals gas)—1 গ্রাম অণু ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের 'আপাত-সাম্য' প্রক্রিয়ায় সামান্য পরিবর্তন ঘটিলে,

$$TdS = C_v dT + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$= C_v dT + \frac{RT}{V - b} dV$$

C_v-কে ধ্রুবক ধরিয়া, সমাকলন সাহায্যে 1 গ্রাম-অণু ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের এন্ট্রপি লেখা যায়

$$S = C_v \; ln. \; T + R \; ln. \; (V - b) + S_0' \quad \cdots \quad (7{\cdot}13a)$$

i ও f-এই দুই সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির প্রভেদ হইবে,

$$S_f - S_i = \Delta S = C_v \; ln. \; \frac{T_f}{T_i} + R \; ln. \frac{V_f - b}{V_i - b} \quad \cdots \quad (7{\cdot}13b)$$

ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের ক্ষেত্রে, S-কে T ও P-এর সাহায্যে সঠিকভাবে

প্রকাশ করা সহজসাধ্য নয়। a ও b-কে অণুরাশি ধরিয়া প্রথম আসন্ন মান (first approximation) লেখা যায়,

$$V-b=\frac{RT}{P+\frac{a}{V^2}}\simeq\frac{RT}{P}\left(1-\frac{a}{PV^2}\right)$$

$$\simeq\frac{RT}{P}\left(1-\frac{aP}{R^2T^2}\right)$$

এবং $S\simeq(C_v+R)\,ln.\,T-R\,ln.\,P-\frac{aP}{RT^2}+S_0 \quad \cdots (7\cdot13c)$

যেহেতু, ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের ক্ষেত্রে (84 পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য)

$$C_p-C_v=\frac{R}{1-\frac{2a(V-b)^2}{RV^3T}}\simeq R+\frac{2a}{VT}\simeq R+\frac{2aP}{RT^2}$$

$$\therefore \quad S=C_p\,ln.\,T-R\,ln.\,P-\frac{aP}{RT^2}(1+2\,ln.\,T)+S_0$$

$$S_f-S_i=\Delta S=C_p\,ln.\,\frac{T_f}{T_i}-R\,ln.\,\frac{P_f}{P_i}-\frac{aP_f}{RT_f^2}(1+2\,ln.\,T_f)$$

$$+\frac{aP_i}{RT_i^2}(1+2\,ln.\,T_i) \quad \cdots (7\cdot13d)$$

উদাহরণ। পারদের গলন উষ্ণতা $-39^\circ C$ এবং উহার পারমাণবিক গুরুত্ব 200। কঠিন অবস্থায় এক গ্রাম-পরমাণু ভরের পারদকে উহার গলনাঙ্ক হইতে $50^\circ C$ উষ্ণতায় উত্তপ্ত করিলে এন্‌ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

পারদের গলন লীন তাপ $=3$ cal/gm

উল্লিখিত ব্যবধানে পারদের আপেক্ষিক তাপ $=\cdot0335$

200 গ্রাম পারদকে প্রথমে কঠিন অবস্থা হইতে তরল অবস্থায় পরিবর্তিত করিতে এন্‌ট্রপির পরিবর্তন

$$S_B-S_A=\frac{\delta Q}{T}=\frac{200\times3}{(-39+273)}=\frac{600}{234}=2\cdot56 \text{ cal/}^\circ K$$

পরে উহাকে $-39^\circ C$ হইতে $50^\circ C$ পর্যন্ত উত্তপ্ত করিতে এন্‌ট্রপির পরিবর্তন

$$S_C - S_B = \int_{T=234}^{T=323} \frac{mcdT}{T} = 200 \times {}^{\cdot}0335\, ln. \frac{323}{234}$$

$$= 200 \times 2{\cdot}303 \times {}^{\cdot}0335 \; [\log 323 - \log 234]$$

$$= 200 \times 2{\cdot}303 \times {}^{\cdot}0335 \times {}^{\cdot}14$$

$$= 2{\cdot}16 \text{ cal/°K.}$$

মোট এনট্রপির পরিবর্তন $= 4{\cdot}72$ cal/°K.

7·4. এনট্রপি সূত্র (Entropy Principle) : কোন তাপীয় বস্তুকে বিচ্ছিন্ন অবস্থায় রাখিয়া দিলে উহা ক্রমাগত তাপ-বিকিরণ করিতে করিতে পারিপার্শ্বিকের সহিত তাপীয় সাম্যে উপনীত হয়। ইহার ফলে তন্ত্রের এনট্রপি হ্রাস পায়—পক্ষান্তরে পারিপার্শ্বিক বায়ুমণ্ডল ঐ তাপ গ্রহণ করায় উহার এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। তন্ত্র এবং পারিপার্শ্বিক বায়ুমণ্ডলকে একত্রে একটি রুদ্ধতাপ সম্পূর্ণ তন্ত্র (complete adiabatic system) বলা চলে। অর্থাৎ—

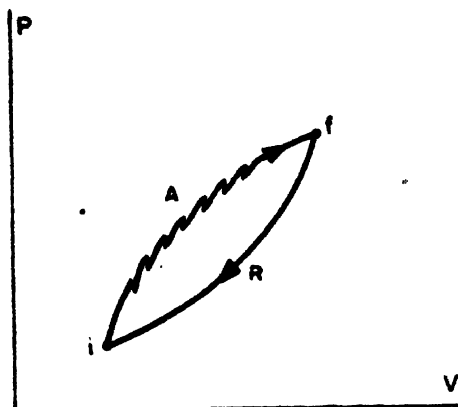
তন্ত্র (system) + পারিপার্শ্বিক মাধ্যম (surroundiug) = সম্পূর্ণ তন্ত্র (complete system)।

সম্পূর্ণ তন্ত্রে যেকোন পরিবর্তনই রুদ্ধতাপ পরিবর্তন হিসাবে পরিগণিত হইবে। তন্ত্র তাপ বর্জন করিলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম ঐ তাপ গ্রহণ করিবে। বলা যায়, সম্পূর্ণ তন্ত্রের এক অংশ হইতে তাপ অন্য অংশে চালিত হইয়াছে, কিন্তু ঐ সম্পূর্ণ তন্ত্রের বহিঃস্থ কোন তাপীয় উৎসের সহিত উহার তাপ-বিনিময় হয় নাই। এক্ষেত্রে বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের (isolated system) একাংশের এনট্রপি বৃদ্ধি পায় এবং অন্য অংশের এনট্রপি হ্রাস পায়।

স্বভাবতঃই প্রশ্ন জাগে, তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিকের সামগ্রিক এনট্রপির পরিবর্তন কী হইবে? তন্ত্রের পরিবর্তনে সামগ্রিক এনট্রপি কী অপরিবর্তিত থাকিবে, না ইহার কোন পরিবর্তন ঘটিবে? নিম্নের আলোচনায় দেখা যায় কোন পরিবর্তনেই তন্ত্র এবং পারিপার্শ্বিকের মোট এনট্রপি হ্রাস পাইতে পারে না। অর্থাৎ প্রমাণ করা যায় যে, সম্পূর্ণ তন্ত্রে

$$\Delta S \geq 0$$

ইহাকেই এনট্রপি সূত্র বলা হইয়া থাকে।

এই সূত্রটি প্রমাণ করিতে আমরা অনুমান করি যে, তন্ত্রটিকে i-সাম্যাবস্থা হইতে উৎক্রমনীয় বা অনুৎক্রমনীয় পথে f-সাম্যাবস্থায় লওয়া হইল।

চিত্র 7·3

এখন f-সাম্যাবস্থা হইতে তন্ত্রটিকে উৎক্রমনীয় পথে পুনরায় i-সাম্যাবস্থায় ফিরাইয়া আনা হইল (চিত্র 7·3)।

ক্লসিয়াসের উপপাদ্য অনুসারে, এই চক্র-পথে

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

প্রথম পরিবর্তন উৎক্রমনীয় পথে সংঘটিত হইয়া থাকিলে, চক্রটি একটি উৎক্রমনীয় চক্র হইবে এবং সেক্ষেত্রে সমান চিহ্ন প্রযোজ্য হইবে। অন্যথায় চক্রটি একটি অনুৎক্রমনীয় চক্র এবং সেক্ষেত্রে অসম চিহ্ন প্রযোজ্য হইবে। আমরা লিখিতে পারি

$$\frac{\delta Q}{T} = \int_{iAf} \frac{\delta Q}{T} + \int_{fRi} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

কিন্তু

$$\int_{fRi} \frac{\delta Q}{T} = S_i - S_f$$

$$\therefore \quad \int_{iAf} \frac{\delta Q}{T} + (S_i - S_f) \leq 0$$

অথবা, $$\int_{iAf} \frac{\delta Q}{T} - (S_f - S_i) = \int_i^f \frac{\delta Q(A)}{T} - (S_f - S_i) \leq 0$$

$$\therefore \quad S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{\delta Q(A)}{T}$$

iAf-পথে তন্ত্রের পরিবর্তন যদি রুদ্ধতাপীয় উপায়ে হয়, অর্থাৎ তন্ত্রটিকে যদি সম্পূর্ণ তন্ত্র ধরা হয় তবে $\delta Q(A) = 0$। অতএব সম্পূর্ণ তন্ত্রে,

$$\Delta S = (S_f - S_i) \geq 0 \quad \cdots \quad (7\cdot14)$$

ইহাই এন্ট্রপি সূত্রের প্রমাণ।

উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে $\Delta S = 0$ এবং অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে $\Delta S > 0$। বাস্তব ক্ষেত্রে তন্ত্রের যেকোন স্বতঃপ্রবৃত্ত পরিবর্তনই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন এবং তাহার ফলে তন্ত্র এবং পারিপার্শ্বিকের সামগ্রিক এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। অর্থাৎ এই অনন্ত বিশ্বে প্রত্যেকটি পরিবর্তনের সঙ্গে বিশ্বের মোট এন্ট্রপি বৃদ্ধি পাইতেছে। এই কারণে বলা চলে যে, বিশ্বের সামগ্রিক এন্ট্রপি 'ক্রমবর্ধমান' (tending towards a maximum)।

উল্লেখ করা যায় যে, অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে কেবলমাত্র সম্পূর্ণ বিচ্ছিন্ন তন্ত্রেই এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। পৃথক্‌ভাবে কোন একটি তন্ত্রের এন্ট্রপি হ্রাস পাইতে পারে, কিন্তু সেক্ষেত্রে দ্বিতীয় একটি তন্ত্রের এন্ট্রপি অবশ্যই বৃদ্ধি পাইবে এবং সামগ্রিক এন্ট্রপি কখনই হ্রাস পাইতে পারে না। ইহাই এন্ট্রপি সূত্রের মূল বক্তব্য।

প্রসঙ্গত বলা যাইতে পারে যে, কোন বিচ্ছিন্ন সম্পূর্ণ তন্ত্রের সর্বাধিক এন্ট্রপীয় অবস্থাই হইবে উহার সর্বাপেক্ষা স্থিতিশীল অবস্থা। কারণ ঐ অবস্থার কোন পরিবর্তন হইতে পারে না—সর্বাধিক এন্ট্রপীয় অবস্থার পরিবর্তনে এন্ট্রপি হ্রাস পায় এবং ইহা এন্ট্রপি সূত্রের পরিপন্থী। এ সম্পর্কে পরে বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে। কেবলমাত্র বিচ্ছিন্ন বা সম্পূর্ণ তন্ত্রে স্বতঃপ্রণোদিতভাবে কোন পরিবর্তন হইলে (অর্থাৎ অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে) এন্ট্রপি বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। নিম্নে এ বিষয়ে কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া গেল।

1. অনুৎক্রমণীয় পথে সম্পূর্ণ তন্ত্রে মোট এনট্রপির পরিবর্তন—

(*a*) **বস্তু কর্তৃক তাপ গ্রহণ**—মনে করি, T_1 উষ্ণতার কোন বস্তু B, T_2 উষ্ণতার তাপীয় উৎস R হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়াছে এবং উহার অন্তিম উষ্ণতা T_2 হইয়াছে। অনুমান করা হইয়াছে, তাপীয় উৎসের তাপগ্রাহিতা অসীম এবং সেজন্য তাপ বর্জন করা সত্ত্বেও ঐ উৎসের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না।

বস্তুর ভর m এবং আপেক্ষিক তাপ c হইলে এই পরিবর্তনে বস্তুর এনট্রপি বৃদ্ধি

$$\Delta S(B) = mc\ ln.\frac{T_2}{T_1}$$

উৎস কর্তৃক বর্জিত তাপ $= mc(T_2 - T_1)$

অতএব ঐ তাপীয় উৎসের এনট্রপি বৃদ্ধি হইবে

$$\Delta S(R) = \frac{-mc(T_2 - T_1)}{T_2}$$

ঋণাত্মক চিহ্ন এনট্রপি-হ্রাস সূচিত করে। এই প্রক্রিয়ায় বস্তু ও উৎসের মোট এনট্রপির পরিবর্তন হইবে

$$\Delta S = \Delta S(B) + \Delta S(R)$$

$$= mc\left[ln.\frac{T_2}{T_1} - \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}\right] \quad \cdots \quad (7{\cdot}15)$$

আমরা জানি, যে কোন ধনাত্মক সংখ্যা x-এর জন্য, $\exp(x-1) > x$, অতএব $x - 1 > \ln. x$, অর্থাৎ $\ln.(1/x) > 1 - x$। $x = T_1/T_2$ বসাইলে আমরা পাই $\ln. T_2/T_1 > (T_2 - T_1)/T_2$। অতএব সমীকরণ (7·15) হইতে দেখা যাইতেছে ΔS একটি ধনাত্মক রাশি। বস্তু ও তাপীয় উৎস এই সম্পূর্ণ তন্ত্রের সামগ্রিক এনট্রপি বৃদ্ধি পাইয়াছে। স্মরণ রাখা প্রয়োজন যে, তাপীয় উৎস ও বস্তুর মধ্যে তাপ-বিনিময় অনুৎক্রমণীয় পদ্ধতিতে সংঘটিত হইয়াছে। কারণ প্রথমে উহাদের উষ্ণতার পার্থক্য ছিল।

(*b*) **পৃথক্ উষ্ণতায় দুইটি বস্তুর মধ্যে তাপ পরিবহণ—** দুইটি বস্তুর মধ্যে তাপ পরিবহণের ফলে এনট্রপির পরিবর্তন সম্পর্কে পূর্বেই

আলোচনা করা হইয়াছে। বস্তু-দুইটিকে একত্রে একটি সম্পূর্ণ তন্ত্র বলা যায় এবং এক্ষেত্রে সম্পূর্ণ তন্ত্রে এন্ট্রপির পরিবর্তন হইবে

$$\Delta S = \Delta S(A) + \Delta S(B)$$
$$= Q/T_2 - Q/T_1 \qquad \cdots \quad (7{\cdot}16)$$

$T_1 > T_2$, সেজন্য ΔS একটি ধনাত্মক রাশি। প্রসঙ্গত উল্লেখ করা যায়, উষ্ণতর উৎস B হইতে নিম্ন উষ্ণতার উৎস A-তে তাপ-পরিবহণ একটি অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন।

উদাহরণ 1. 30°C উষ্ণতার 100 gm জলকে 0°C উষ্ণতার 200 gm জলের সহিত মিশাইলে এন্ট্রপির কি পরিবর্তন হইবে ?

মনে করি, জলের অন্তিম উষ্ণতা t°C। 0° ও 30°C-এর মধ্যে জলের আপেক্ষিক তাপ স্থির থাকে ধরিয়া লইলে,

$$100 \times 1 \times (30 - t) = 200 \times 1 \times (t - 0)$$

অথবা $t = 10°C$ বা 283°K

100 gm জলের উষ্ণতা 30°C বা 303°K হইতে হ্রাস পাইয়া 283°K হইলে এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{303}^{283} \frac{mcdT}{T} = 100\Big[ln.\ T\Big]_{303}^{283}$$
$$= 100 \times 2{\cdot}303\ [\log 283 - \log 303]$$
$$= -6{\cdot}82\ \text{cal/°K}$$

এন্ট্রপি হ্রাস পাইয়াছে বলিয়া ঋণাত্মক চিহ্ন আসিতেছে।

200 গ্রাম জল 273°K হইতে 283°K-এ উত্তপ্ত হওয়াতে এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S_2 = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{273}^{283} \frac{mcdT}{T} = 200\Big[ln.\ T\Big]_{273}^{283}$$
$$= 200 \times 2{\cdot}303 \times [\log 283 - \log 273]$$
$$= 7{\cdot}18\ \text{cal/°K}$$

সুতরাং এন্ট্রপির মোট পরিবর্তন হইবে,

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 7{\cdot}18 - 6{\cdot}82 = {\cdot}36\ \text{cal/°K}$$

2. 100°C উষ্ণতায় 10 gm বাষ্প (steam) 0°C উষ্ণতায় ক্যালরিমিটারে 90 গ্রাম জলের সংস্পর্শে আসিয়া তরলে রূপান্তরিত হইল। ক্যালরিমিটারের জলসম 10 gm। এনট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

ধরা যাক, মিশ্রণের অন্তিম উষ্ণতা $= t$°C

$$\therefore \quad 540 \times 10 + 10\,(100 - t) = (90 + 10)t$$

$$\text{অথবা } t = \frac{6400}{110} = 58{\cdot}2^\circ\text{C (approx.)}$$

বাষ্পের এনট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S_1 = \frac{-5400}{373} + \int_{T=373}^{T=331\cdot2} \frac{mc\,dT}{T}$$

$$= -14{\cdot}47 + 10 \times 2{\cdot}303\,[\log 331{\cdot}2 - \log 373]$$

$$= -14{\cdot}47 - 1{\cdot}19 = -15{\cdot}66 \text{ cal/}^\circ\text{K}.$$

ক্যালরিমিটার ও জলের এনট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S_2 = 100 \int_{273}^{331\cdot2} \frac{dT}{T} = 100 \times 2{\cdot}303 \times [\log 331{\cdot}2 - \log 273]$$

$$= 100 \times 2{\cdot}303 \times {\cdot}084 = 19{\cdot}34 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

মোট এনট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = 19{\cdot}34 - 15{\cdot}66 = 3{\cdot}68 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

(*c*) **দুইটি আদর্শ গ্যাসের ব্যাপন** (Diffusion of two ideal gases) : মনে করি, দুইটি আদর্শ গ্যাস একই উষ্ণতা T ও একই চাপ P-তে কোন একটি পাত্রের দুইটি অংশ অধিকার করিয়া রহিয়াছে। একটি দেওয়াল ঐ গ্যাস-দুইটিকে বিচ্ছিন্ন করিয়া রাখিয়াছে। এই দেওয়াল সরাইয়া লইলে গ্যাস-দুইটির পরস্পরের মধ্যে ব্যাপন সংঘটিত হইবে। গ্যাস-দুইটি অন্তরিত (insulated) অবস্থায় থাকিলে এই পরিবর্তন অবশ্যই একটি রুদ্ধতাপ পরিবর্তন হইবে এবং সেজন্য $\Delta Q = 0$। ব্যাপনের সময়ে প্রযুক্ত বলের বিরুদ্ধে কোন কার্য করিবার প্রয়োজন হয় না ; অর্থাৎ $\Delta W = 0$। প্রথম সূত্র অনুসারে,

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

সুতরাং এই প্রক্রিয়ায় $\Delta U = 0$। আদর্শ গ্যাসের কথা চিন্তা করিলে ব্যাপনের ফলে উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হইবে না। ধরি, প্রারম্ভিক অবস্থায় গ্যাস-দুইটির চাপ, আয়তন, উষ্ণতা ও গ্রাম-অণুর সংখ্যা যথাক্রমে P, V_1, T, n_1 এবং P, V_2, T, n_2। ব্যাপনের পূর্বে উপাদান গ্যাস-দুইটির এন্ট্রপি যথাক্রমে, [সমীকরণ 7·12*e*]

$$S_1 = n_1 \left[(C_p)_1 \, ln.\, T - R \, ln.\, P + (S_0)_1 \right] \cdots (7{\cdot}17a)$$

এবং $$S_2 = n_2 \left[(C_p)_2 \, ln.\, T - R \, ln.\, P + (S_0)_2 \right] \cdots (7{\cdot}17b)$$

মনে করি, মিশ্রণে গ্যাস-দুইটির আংশিক প্রেষ** (partial pressure) যথাক্রমে P_1 ও P_2, অর্থাৎ ;

$$P_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} P \quad \text{এবং} \quad P_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} P$$

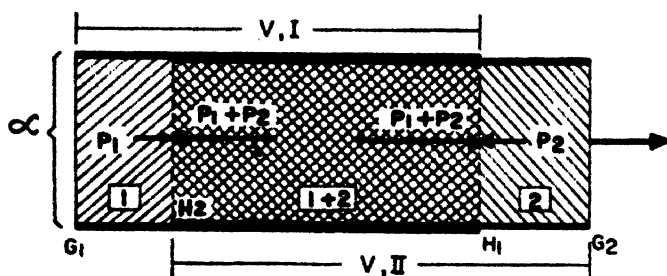
এক্ষণে প্রশ্ন হইল মিশ্রণে উপাদানগুলির এন্ট্রপি কি হইবে ? এই বিষয়ে গিব্‌স একটি অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে উপনীত হন (প্রমাণ দেওয়া হইল) —এই সিদ্ধান্তটিকে গিব্‌সের উপপাদ্য বলা হয়।

গিব্‌সের উপপাদ্য (Gibbs' Theorem) :

গিব্‌সের উপপাদ্য যেকোন সংখ্যক গ্যাসের জন্য প্রযোজ্য ; কিন্তু আলোচনার সুবিধার জন্য আমরা কেবলমাত্র দুইটি গ্যাস ধরিয়া লইয়া প্রমাণটি উপস্থাপন করিব। গ্যাস-দুইটিকে 1 ও 2 বলিয়া চিহ্নিত করা যাক। মনে করি, গ্যাস-দুইটি প্রারম্ভিক অবস্থায় পরস্পরের সহিত মিশ্রিত অবস্থায় আছে। একটি পরীক্ষা ব্যবস্থার কথা চিন্তা করা যাক, যাহার সাহায্যে মিশ্রণের উপাদান-দুইটিকে পৃথক্ করিবার পর উহাদের প্রত্যেকটির আয়তন মিশ্রণের মোট আয়তনের সমান হয় এবং প্রত্যেকেই মিশ্রণের উষ্ণতাতে থাকে। নিম্নবর্ণিত পরীক্ষায় ইহা সম্ভব হইবে।

চিত্র 7·4-এ $I(G_1 H_1)$ ও $II(G_2 H_2)$ স্তম্ভক-দুইটির প্রত্যেকটির আয়তন V। অনুমান করা যাক, কোন প্রকার ঘর্ষণ বল প্রয়োগ না করিয়াই

** দুই বা ততোধিক গ্যাস সংযোগে যে মিশ্রণটি উৎপন্ন হয় তাহাতে পৃথক্‌ভাবে উপাদানগুলির চাপ নির্ভর করে মিশ্রণে উহাদের আপেক্ষিক গাঢ়তার উপর। ঐ চাপকে গ্যাসের আংশিক প্রেষের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়। আংশিক প্রেষের সংজ্ঞা এইভাবে দেওয়া হইয়া থাকে—একই উষ্ণতায় কোন একটি উপাদান গ্যাস যদি মিশ্রণের মোট আয়তন অধিকার করে, তবে সেই অবস্থায় উহা পাত্রের গায়ে যে চাপ প্রয়োগ করে, তাহাকেই মিশ্রণে ঐ উপাদানের আংশিক প্রেষ বলা হয়।

স্তম্ভক II-কে স্তম্ভক I-এর মধ্যে প্রবেশ করানো বা বাহির করা যাইতে পারে। স্তম্ভক I-এর ডান পার্শ্বের তল H_1 এবং স্তম্ভক II-এর বামপার্শ্বের তল H_2 অর্দ্ধ প্রবেশ্য ঝিল্লি-তে তৈয়ারী। H_1 তলকে অতিক্রম করিয়া গ্যাস 1 ডানদিকে অগ্রসর হইতে পারে না কিন্তু গ্যাস 2-এর পক্ষে তাহা সম্ভব। পক্ষান্তরে H_2 তলকে অতিক্রম করিয়া কেবলমাত্র গ্যাস 1 বামদিকে অগ্রসর হইতে পারে—গ্যাস 2-এর পক্ষে তাহা সম্ভব নয়।

চিত্র 7·4

মনে করা যাক, প্রারম্ভিক অবস্থায় স্তম্ভক I-এর মধ্যে স্তম্ভক II-কে সম্পূর্ণরূপে প্রবেশ করানো হইয়াছে এবং এই সময়ে II-এর মধ্যে গ্যাস 1 ও 2 সম্পূর্ণরূপে মিশ্রিত অবস্থায় রহিয়াছে এবং ঐ মিশ্রণের মোট আয়তন V। মিশ্রণে গ্যাস-দুইটির আংশিক প্রেষ যথাক্রমে P_1 ও P_2। এক্ষণে স্তম্ভক I-কে স্থির রাখিয়া খুব ধীরে (উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে) স্তম্ভক II-কে ডানদিকে টানিতে থাকিলে গ্যাস 2 ধীরে H_1 তলকে অতিক্রম করিয়া H_1G_2 অংশে প্রবেশ করিবে। একই সময়ে গ্যাস 1 ধীরে H_2 তলকে অতিক্রম করিয়া H_2G_1 অংশে আবদ্ধ থাকিবে। অন্তর্বর্তী একটি সাম্যাবস্থা চিত্র (7·4)-এ দেখানো হইয়াছে। শেষ পর্যন্ত স্তম্ভক II-কে সম্পূর্ণ বাহিরে আনিলে I-এর মধ্যে কেবলমাত্র গ্যাস 1 ও II-এর মধ্যে কেবলমাত্র গ্যাস 2-কে পাওয়া যাইবে। মিশ্রণ হইতে গ্যাস-দুইটিকে পৃথক্ করিতে যে কার্যের প্রয়োজন তাহা হিসাব করিয়া দেখা যাক।

সাম্যাবস্থায় H_2 তলের বামপার্শ্বে গ্যাস 1-এর চাপ ডানপার্শ্বে মিশ্রণে উহার আংশিক প্রেষের সমান হইবে। সুতরাং ঐ তলে কেবলমাত্র গ্যাস 2-এর আংশিক প্রেষ P_2 বামদিকে সক্রিয় থাকে। স্তম্ভক II-কে ডানদিকে

সরাইবার সময়ে ঐ বলের বিরুদ্ধে কার্য করিতে হইবে। মনে করি, উভয় স্তম্ভকের প্রস্থচ্ছেদ α। স্তম্ভক II-কে ডানপার্শ্বে dx দূর সরাইতে H_2-তলে কার্য

$$\delta W = -\alpha P_2 \, dx$$

বলের বিরুদ্ধে সরানো হইতেছে বলিয়া উহার উপর বাহির হইতে কার্য করিতে হইবে এবং এই কারণে ঋণাত্মক চিহ্ন ব্যবহার করা হইল। স্তম্ভক I স্থির থাকার ফলে G_1 ও H_1 তল-দুইটিতে কোন কার্য করা হইবে না। G_2 তলে গ্যাসের চাপ মিশ্রণে গ্যাস 2-এর আংশিক প্রেষ P_2-এর সমান। সুতরাং উহা dx পথ অগ্রসর হইবার সময় কার্য করে

$$\delta W = +\alpha P_2 dx$$

অতএব মিশ্রণ হইতে গ্যাস-দুইটিকে পৃথক্ করিবার সময় G_2 ও H_2 তলে সমান ও বিপরীত কার্যের প্রয়োজন এবং G_1 ও H_1 তল-দুইটিতে কোন কার্য করা হইবে না। সুতরাং গ্যাস-দুইটিকে পৃথক্ করিবার জন্য মোটের উপর কোন কার্য করিবার প্রয়োজন হয় না—অর্থাৎ $\triangle W = 0$। তাপ-অন্তরিত অবস্থায় ($\triangle Q = 0$) গ্যাস-দুইটিকে পৃথক্ করিলে আন্তর-শক্তি অপরিবর্তিত থাকিবে ($\triangle U = 0$)। আদর্শ গ্যাস চিন্তা করিলে এই সময়ে উষ্ণতা স্থির থাকে। অন্তিম অবস্থায় গ্যাস-দুইটির প্রত্যেকটির আয়তন V উহাদের চাপ যথাক্রমে P_1 ও P_2 এবং উষ্ণতা T (মিশ্রণের প্রারম্ভিক উষ্ণতা)। মনে করি, এই সময়ে উহাদের এনট্রপি যথাক্রমে S_1 ও S_2। রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে উষ্ণতা স্থির রাখিয়া আদর্শ গ্যাস-দুইটিকে পৃথক্ করা সম্ভব দেখানো হইয়াছে। একই সঙ্গে আমরা জানি যে, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে মোট এনট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না।

উপরে বর্ণিত পরীক্ষাটিকে বিপরীত দিকে চালনা করিলে (ধীরে G_2H_2-কে G_1H_1-এর মধ্যে প্রবেশ করাইলে) সম্পূর্ণ পৃথক্ অবস্থা হইতে গ্যাস-দুইটিকে একই উষ্ণতায় মিশ্রণ হিসাবে পাওয়া যাইবে—এ সময়ে পৃথক্‌ভাবে গ্যাস-দুইটির প্রত্যেকের আয়তন এবং সেই সঙ্গে মিশ্রণের আয়তন V এবং উষ্ণতা T। মোট এনট্রপি অবশ্যই অপরিবর্তিত থাকে।

অর্থাৎ, $$S(T, V) = S_1(T, V) + S_2(T, V)$$

অথবা $$S(T, P) = S_1(T, P_1) + S_2(T, P_2)$$

S_1 ও S_2 পৃথক্ অবস্থায় উপাদান-দুইটির এন্ট্রপি। সাধারণভাবে মিশ্রণে দুই-এর অধিক গ্যাস থাকিলে

$$S(T, P, n_1, n_2 \cdots\cdots) = \Sigma n_i \, s_i \, (T, P_i)$$

i-তম গ্যাসের আংশিক প্রেষ P_i, উহার গ্রাম-অণু সংখ্যা n_i এবং আণব এন্ট্রপি s_i।

গিবসের এই উপপাদ্যে বলা হয় যে,—পৃথক্‌ভাবে উপাদানগুলির প্রত্যেকটির আয়তন মিশ্রণের মোট আয়তনের সমান হইলে এবং উহারা মিশ্রণের উষ্ণতায় থাকিলে উহাদের যে এন্ট্রপি হইত, মিশ্রিত অবস্থায় উহাদের সেই একই এন্ট্রপি হইবে। অন্যভাবে আংশিক প্রেষের হিসাবে বলা যায় যে, সমীকরণ (7·17a) ও (7·17b)-তে P-এর পরিবর্তে P_1 ও P_2 লিখিলে মিশ্রণে প্রথম ও দ্বিতীয় গ্যাসের এন্ট্রপি জানিতে পারিব।

সুতরাং $$S_{1m} = n_1 \, [(C_p)_1 \, ln. \, T - R \, ln. \, P_1 + (S_0)_1]$$
$$S_{2m} = n_2 \, [(C_p)_2 \, ln. \, T - R \, ln. \, P_2 + (S_0)_2]$$

ব্যাপনের ফলে মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S_m = S_{1m} + S_{2m} - S_1 - S_2$$
$$= -n_1 \, R \, ln. \, \frac{P_1}{P} - n_2 R \, ln. \, \frac{P_2}{P}$$

মিশ্রণে উপাদান গ্যাস-দুইটির গ্রাম-অণু-অংশ (mole-fraction) বা আপেক্ষিক গাঢ়তা (relative concentration) c_1 এবং c_2 লিখিলে

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{P_1}{P}$$

এবং $$c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{P_2}{P}$$

অতএব সামগ্রিক এন্ট্রপি পরিবর্তন

$$\Delta S_m = -n_1 R \, ln. \, c_1 - n_2 R \, ln. \, c_2 \qquad \cdots \quad (7{\cdot}18a)$$

যেহেতু c_1 ও c_2 উভয়েই 1 অপেক্ষা ক্ষুদ্রতর সংখ্যা ΔS_m অবশ্যই একটি ধনাত্মক রাশি হইবে। অতএব গ্যাস উৎপাদনগুলির মধ্যে ব্যাপনের ফলে

এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে। দুইয়ের অধিক সংখ্যক গ্যাসের মধ্যে ব্যাপন ঘটিলে একইভাবে প্রমাণ করা যায় যে, ব্যাপনের পর এন্‌ট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S_m = -R\,\Sigma n_i\, ln.\; c_i \qquad (7{\cdot}18b)$$

সমীকরণ (7·18a) ও (7·18b) যথাক্রমে দুই এবং ততোধিক বিভিন্ন প্রকার গ্যাসের মধ্যে ব্যাপন হইলে প্রযোজ্য। এখানে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, বিভিন্ন গ্যাসের অণুগুলিও ভিন্ন (distinguishable) হইবে। একই চাপ ও উষ্ণতায় উহাদের মধ্যে ব্যাপনে এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে কিন্তু ঐ অবস্থায় একই গ্যাসের দুই অংশের মধ্যে মিশ্রণে মোট এন্‌ট্রপির কোন পরিবর্তন হইবে না। এই ঘটনাটিকে গিব্‌সের কুট (Gibbs' paradox) বলা হয়।

(*d*) **গ্যাসের মুক্ত প্রসারণ** (Free expansion of a gas)—আদর্শ গ্যাসের মুক্ত প্রসারণ সম্পর্কে (7·3f) অনুচ্ছেদে আলোচনা করা হইয়াছে। প্রসারণের সময় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে উহা তাপ-বিনিময় করে না এবং সেই কারণে

$$(\Delta S)_{\text{পারিপার্শিক}} = 0$$

এবং $(\Delta S)_{\text{গ্যাস}} = nR \times 2{\cdot}303 \log \dfrac{V_f}{V_i}$ (n গ্রাম-অণুর জন্য)

সুতরাং মোট এন্‌ট্রপির পরিবর্তন

$$(\Delta S)_{\text{সামগ্রিক}} = (\Delta S)_{\text{পারিপার্শ্বিক}} + (\Delta S)_{\text{গ্যাস}}$$

$$= nR \times 2{\cdot}303 \log \frac{V_f}{V_i} > 0$$

কারণ $V_f > V_i$। উল্লেখ করা যায় যে, গ্যাসের মুক্ত প্রসারণ মাত্রই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন।

প্রমাণ করা যায় যে, মুক্ত প্রসারণের ফলে যেকোন গ্যাসের জন্য মোট এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে।

প্রমাণ। তাপ-অন্তরিত অবস্থায় যেকোন গ্যাসের মুক্ত প্রসারণে $\Delta U = 0$ হইবে। এই পরিবর্তন অনুৎক্রমনীয় উপায়ে হইয়া থাকে। প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থা P_i, V_i, T_i, U_i ও $P_f, V_f, T_f, U_f = U_i$। এন্‌ট্রপির পরিবর্তন কেবলমাত্র ঐ দুই অবস্থার উপর নির্ভর করে, কিভাবে

অবস্থার পরিবর্তন হইয়াছে তাহার উপর এনট্রপির পরিবর্তন নির্ভর করিবে না। মনে করি $U = U_i =$ ধ্রুবক এই উৎক্রমনীয় পথে গ্যাসের পরিবর্তন হইয়াছে। এই পথে অণু-পরিবর্তনের জন্য

$$TdS = dU + PdV = PdV$$

অথবা $$dS = \frac{P}{T} dV$$

$\therefore$ এই দুই-অবস্থার মধ্যে এনট্রপির পরিবর্তন $\Delta S = \int_i^f \frac{P}{T} dV$ ... (7·19)

প্রসারণে $V_f > V_i$, ফলে dV ধনাত্মক রাশি। P/T সকল সময়ে ধনাত্মক হইবে। অতএব সমীকরণ (7·19)-এর ডানদিকের পদটি ধনাত্মক হইবে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের এনট্রপির কোন পরিবর্তন হয় নাই।

$$(\Delta S)_{\text{সামগ্রিক}} > 0$$

2. উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে মোট এনট্রপির পরিবর্তন—কার্নো এঞ্জিন উৎক্রমনীয় চক্রে আবর্তিত হইয়া প্রারম্ভিক তাপীয় অবস্থায় ফিরিয়া আসে। অর্থাৎ এঞ্জিনের একটি পূর্ণ আবর্তনে উহার কার্যকরী তন্ত্রের তাপীয় অবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না। এঞ্জিনের কার্যকরী তন্ত্র উহার একটি আবর্তনে T_1 উষ্ণতার উৎস হইতে Q_1 তাপ গ্রহণ করে এবং T_2 উষ্ণতার খাদে Q_2 তাপ বর্জন করে।

T_1 উষ্ণতার তাপীয় উৎস কর্তৃক বর্জিত তাপ $= Q_1$

এবং উহার এনট্রপির পরিবর্তন $= -Q_1/T_1 = \Delta S(1)$

T_2 উষ্ণতার তাপীয় সংগ্রহশালা কর্তৃক গৃহীত তাপ $= Q_2$

অতএব উহার এনট্রপির পরিবর্তন $= Q_2/T_2 = \Delta S(2)$

কার্যকরী তন্ত্রের এনট্রপির পরিবর্তন $= \Delta S(3) = 0$

অতএব সম্পূর্ণ তন্ত্রের এনট্রপির মোট পরিবর্তন

$$\Delta S = \Delta S(1) + \Delta S(2) + \Delta S(3) = -Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$$

কারণ কার্নো এঞ্জিন-চক্রে $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$। আমরা পূর্বেই প্রমাণ করিয়াছি যে, উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মোট এনট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না।

অন্যান্য যে উদাহরণগুলি আলোচিত হইয়াছে তাহাদের প্রত্যেকটিই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন। এন্ট্রপি সূত্র অনুসারে ঐ সকলক্ষেত্রে এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। স্মরণ রাখা প্রয়োজন যে, কেবলমাত্র একটি তন্ত্রের কথা চিন্তা করিলে অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সকলক্ষেত্রেই যে এন্ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে একথা বলা যায় না। একটি উত্তপ্ত বস্তু ঠাণ্ডা হইয়া বায়ুমণ্ডলের উষ্ণতায় তাপীয় সাম্যে উপনীত হয়। এক্ষেত্রে বস্তুর এন্ট্রপি হ্রাস পায় যদিও পরিবর্তনটি অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পর্যায়ে পড়ে। 'এন্ট্রপি সূত্র' তন্ত্র ও উহার পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সামগ্রিক এন্ট্রপি বিবেচনা করিলেই প্রযোজ্য হইয়া থাকে। কোন একটি তন্ত্রকে পৃথক্‌ভাবে বিচার করিলে এন্ট্রপি সূত্র প্রযোজ্য হইবে না।

উদাহরণ। প্রমাণ চাপ ও উষ্ণতায় 8·4 litre অক্সিজেন ও 14 litre হাইড্রোজেন পরস্পরের সঙ্গে সম্পূর্ণরূপে মিশিয়া গেল। ব্যাপনের ফলে এন্ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর। [হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনকে আদর্শ গ্যাস মনে কর]

প্রমাণ চাপ ও উষ্ণতায় প্রত্যেকটি গ্যাসের 1 গ্রাম-অণুর আয়তন

$$= 22{\cdot}4 \text{ litre.}$$

$\therefore$ ঐ অবস্থায় অক্সিজেন গ্যাসের 8·4 litre

$$= \frac{8{\cdot}4}{22{\cdot}4} = \frac{3}{8} \text{ গ্রাম-অণু}$$

এবং ঐ অবস্থায় হাইড্রোজেন গ্যাসের 14 litre

$$= \frac{14}{22{\cdot}4} = \frac{5}{8} \text{ গ্রাম-অণু।}$$

$\therefore$ অক্সিজেনের অণু ভগ্নাংশ $= \dfrac{3/8}{\dfrac{3}{8} + \dfrac{5}{8}} = \dfrac{3}{8}$,

এবং হাইড্রোজেনের অণু-ভগ্নাংশ $= \dfrac{5}{8}$

মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$= -R\left[\frac{3}{8} \ln.\frac{3}{8} + \frac{5}{8} \ln.\frac{5}{8}\right]$$

$$= -R \times 2.303\left[\frac{3}{8}(\log 3 - \log 8) + \frac{5}{8}(\log 5 - \log 8)\right]$$

$$= R \times 2.303 \times [.1597 + .1275]$$

$$= R \times 2.303 \times .2872 = 1.32 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

7·5. এন্ট্রপি ও কার্যকরী শক্তি (Entropy and available energy) :

কার্য করিতে সকলসময় শক্তির প্রয়োজন হয়। প্রত্যেকটি তাপগতীয় তন্ত্রে কিছু পরিমাণে শক্তি সঞ্চিত থাকে—ঐ শক্তিকে আমরা আন্তর-শক্তি বলিয়াছি। ভিন্ন উষ্ণতার দুইটি তাপীয় উৎস থাকিলে এঞ্জিনের সাহায্যে ঐ শক্তি হইতে কার্য পাওয়া যায়। স্মরণ থাকে যে, কোন উৎসের আন্তর-শক্তির সমস্তটুকুকে কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব হয় না—ঐ শক্তির কতটুকু অংশ কার্য হিসাবে পাওয়া সম্ভব তাহা নির্ভর করে উৎসটির তাৎক্ষণিক অবস্থার উপর। বিশেষ সতর্কতা গ্রহণ না করিলে নিজ হইতে তাপীয় উৎসের অবস্থার পরিবর্তন ঘটে—এবং ঐ পরিবর্তনের গতিমুখ এমন হয় যে বিশ্বের মোট এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। প্রাকৃতিক পরিবর্তনের আর একটি ফল দাঁড়াইবে—এই পরিবর্তনে শক্তির কার্যকারিতা হ্রাস পায় বা শক্তির কার্যে রূপান্তরিত হওয়ার ক্ষমতা কমিয়া যায়। কোন অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন অনুষ্ঠিত হওয়ার পূর্বে নির্দিষ্ট পরিমাণ শক্তির যে অংশ কার্যে রূপান্তরিত হইবে অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পরে ঐ একই পরিমাণ শক্তি হইতে তাহার চেয়ে কম কার্য পাওয়া যাইবে। কার্যকরী শক্তি হ্রাস ও এনট্রপি বৃদ্ধি একই পরিবর্তনের দুইটি ফল এবং সেই কারণে ইহারা পরস্পরের সম্বন্ধযুক্ত হইবে। একটি উদাহরণের সাহায্যে এই সম্পর্কটি স্থির করা গেল।

মনে করি, A ও B তাপীয় উৎসদ্বয়ের উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 ও T_2 এবং $T_1 > T_2$। A ও B-এর মধ্যে সংযোগ স্থাপিত হইলে Q পরিমাণ তাপ A হইতে B-তে পরিবাহিত হইবে। এই স্বতঃপ্রবৃত্ত পরিবর্তনে A ও B-এর মোট এনট্রপি বৃদ্ধি পায়।

মোট এনট্রপির পরিবর্তন ΔS লিখিলে

$$\Delta S = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \cdots \quad (7.20)$$

T_1 উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে Q তাপ সংগ্রহ করিয়া সর্বাধিক যে কার্য সম্ভব, তাহা হইল

$$W_1 = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \qquad (7\cdot21)$$

T_0-অবম উষ্ণতার উৎসের উষ্ণতা (temperature of the lowest tempereture bath available)। সমীকরণ (7·21)-এর সাহায্যে কার্নো এঞ্জিনের কার্যের হিসাব করা হয় এবং সেই কারণে W_1 সর্বাধিক কার্য বুঝাইবে। এক্ষণে Q পরিমাণ তাপ A হইতে B-তে পরিবাহিত হওয়ার পর B হইতে গৃহীত হইলে সর্বাধিক কার্য হইবে

$$W_2 = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) \quad \cdots \quad (7\cdot22)$$

$T_1 > T_2$, সুতরাং $W_1 > W_2$। অর্থাৎ অনুৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে তাপ পরিবাহিত হওয়ার পরে উহার কার্যে রূপান্তরিত হইবার ক্ষমতা হ্রাস পায়। পরিবহণের ফলে যে পরিমাণ শক্তি কার্যে রূপান্তরিত হইতে পারিবে না তাহা হয়

$$\Delta W = W_1 - W_2 = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)T_0 = T_0\,\Delta S \quad \cdots \quad (7\cdot23)$$

T_0 ও ΔS উভয়েই ধনাত্মক রাশি হওয়ায় ΔW ধনাত্মক হইবে। অর্থাৎ দেখা গেল, এনট্রপি বৃদ্ধির ফলে শক্তি ব্যবহার্য অবস্থা হইতে অব্যবহার্য অবস্থায় পরিবর্তিত হইতেছে। প্রসঙ্গতঃ উল্লেখ করা যায়, উষ্ণতর বস্তু হইতে তাপ নিম্ন উষ্ণতার অন্য একটি বস্তুতে পরিবাহিত হইবার সময়ে, মোট শক্তি কোনরূপে বিনষ্ট হয় না। কেবলমাত্র পরিবহণের পূর্বে যে পরিমাণ শক্তি কার্য হিসাবে ব্যবহৃত হইতে পারিত তাহার একটি অংশ পরিবহণের পরে কার্য হিসাবে ব্যবহার করা যাইবে না। তাপ-পরিবহণের বিশেষ ক্ষেত্রে প্রতিপাদ্যটি প্রমাণিত হইলেও সাধারণভাবে যেকোন অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে এই সিদ্ধান্ত একইভাবে প্রযোজ্য। প্রকৃতিতে স্বাভাবিক পরিবর্তন মাত্রই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন এবং এই কারণে বলা যায় যে, শক্তি ক্রমাগত কার্যে রূপান্তরিত না হওয়ার অবস্থার দিকে যাইতেছে। ইহাকেই কেল্‌ভিন 'শক্তির অবক্ষয় সূত্র' (principle of degradation of energy) বলিয়া অভিহিত করিয়াছেন।

7·6. এন্ট্রপি ও দ্বিতীয় সূত্র (Entropy and second law of thermodynamics), দ্বিতীয় সূত্রের গাণিতিক রূপ (Mathematical formulation of the second law) :

প্লাঙ্ক-কেল্‌ভিনের বিবৃতিতে 'দ্বিতীয় সূত্র' কোন তাপীয় উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া তাহার বিনিময়ে কার্য সম্পাদনের সম্ভাবনা সম্পর্কে আলোচনা করে। আমরা দেখিয়াছি যে, দ্বিতীয় সূত্র তাপগতীয় অপেক্ষক এন্ট্রপির সংজ্ঞা দেয়। এই এন্ট্রপির সাহায্যে দ্বিতীয় সূত্রকে প্রকাশ করা যায় এবং দ্বিতীয় সূত্রের একটি গাণিতিক রূপ দেওয়া সম্ভব হয়।

প্রকৃতিতে স্বতঃপ্রণোদিত পরিবর্তন মাত্রেই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন এবং প্রত্যেকটি অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে বিশ্বের মোট এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। বায়ুতে রাখা বরফ গলিয়া জলে পরিণত হইতেছে, তুঁতে জলে ফেলিবামাত্র Cu^{++} এবং SO_4^{--} আয়নে বিশ্লেষিত হইতেছে, সমুদ্র-পুষ্করিণীর জল ক্রমশঃ বাষ্প হইতেছে—এই ধরনের প্রত্যেকটি অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে বিশ্বের মোট এন্ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে। তাই বলা যায় যে, প্রকৃতিতে প্রত্যেকটি পরিবর্তনই এমনভাবে অগ্রসর হয়, যাহার ফলে বিশ্বের মোট এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। অথবা যে পরিবর্তনে বিশ্বের মোট এন্ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে না এমন পরিবর্তন প্রকৃতিতে কখনই স্বতঃস্ফূর্তভাবে সংঘটিত হইবে না। এন্ট্রপি বৃদ্ধির এই নীতিকে ক্লসিয়াস 'দ্বিতীয় সূত্রের পরিবর্তিত রূপ' (revised version of the second law) বলিয়া চিহ্নিত করিয়াছেন। স্মরণ রাখা প্রয়োজন যে, এন্ট্রপি বৃদ্ধির ফলে বিশ্বের সামগ্রিক শক্তির কোন তারতম্য হয় না।

প্রথম এবং দ্বিতীয় সূত্রের বিবৃতিতে সামঞ্জস্য আনিয়া নিম্নলিখিত উপায়ে সূত্র-দুটিকে প্রকাশ করা যায়—

প্রথম সূত্র—বিশ্বের সামগ্রিক শক্তির কোন তারতম্য ঘটে না।

দ্বিতীয় সূত্র—বিশ্বের সামগ্রিক এন্ট্রপি ক্রমবর্ধমান।

দ্বিতীয় সূত্র সম্পর্কে উপরোক্ত বিবৃতিতে কিছু ত্রুটি রহিয়াছে। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে মোট এন্ট্রপির কি পরিবর্তন হইবে এই বিবৃতিতে তাহা জানা যাইতেছে না। কেবলমাত্র কোন একটি বিশেষ প্রকারের পরিবর্তনের জন্য বক্তব্য সীমিত না রাখিয়া সাধারণভাবে বলা চলে—

উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে তন্ত্র অণু-পরবর্তী সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইলে গৃহীত বা বর্জিত তাপ

$$\delta Q(R) = T\,dS \qquad \cdots \quad (7\text{·}24)$$

T-পরম স্কেলে উৎসের উষ্ণতা এবং dS দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে তন্ত্রের এনট্রপির পার্থক্য নির্দেশ করে। সমীকরণ (7·24) দ্বিতীয় সূত্রের গাণিতিক রূপ বলিয়া চিহ্নিত হয়। এই সমীকরণ হইতে এনট্রপি S-এর একটি সংজ্ঞা পাওয়া গেল—ঐ তাপগতীয় অপেক্ষকটি দ্বিতীয় সূত্রকে প্রকাশ করে। প্রসঙ্গতঃ অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনেরও গাণিতিক সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে—যে পরিবর্তনে সম্পূর্ণ বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের এনট্রপি বৃদ্ধি পাইবে, তাহাই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন।

তাপগতিতত্ত্বের প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের গাণিতিক রূপ যথাক্রমে

$$\delta Q = dU + \delta W$$

এবং $\delta Q(R) = TdS$

এই দুই সমীকরণ হইতে প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের মিলিত গাণিতিক রূপ হইবে

$$TdS = dU + \delta W \qquad \cdots \qquad (7·25)$$

রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য

$$TdS = dU + PdV \qquad \cdots \qquad (7·25a)$$

উৎক্রমনীয় তাপগতিতত্ত্বের ইহাই প্রধান সমীকরণ। এই সমীকরণকে ভিত্তি করিয়া এই বিদ্যার সমস্ত সিদ্ধান্তে উপনীত হইতে হয়। কোন তাপগতীয় তন্ত্র যখন উৎক্রমনীয় পথে এক সাম্যাবস্থা হইতে সামান্য বা অণুমাত্র পরিবর্তনের ফলে অন্য একটি সাম্যাবস্থায় উপনীত হয় তখন ঐ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে সমীকরণ (7·25) প্রযোজ্য হইবে। লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, এই সমীকরণে অণুরাশিগুলির প্রত্যেকেই সম্পূর্ণ অবকল। কোন অণু-পরিবর্তন যদি উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে না হয়, তবে ঐ সমীকরণটি প্রযোজ্য হইবে না। যেমন, একটি ক্যালরিমিটারে জল লইয়া যদি একটি ঘূর্ণন-চক্রকে জলের মধ্যে সামান্য ঘুরানো যায় তবে জলে অণুমাত্র যে কার্য δW করা হইবে তাহার ফলে জলের উষ্ণতা ও অন্যান্য ভৌত ধর্মের সঙ্গে এনট্রপিরও অণু-পরিবর্তন হইবে। এক্ষেত্রে কিন্তু সমীকরণ (7·25) প্রয়োগ করা যাইবে না; কারণ δW পরিমাণ কার্য অনুৎক্রমনীয় উপায়ে করা হইয়াছে। তাপগতিতত্ত্বের প্রথম সূত্র হইতে আমরা লিখিতে পারি $dU + \delta W = 0$, কারণ এক্ষেত্রে $\delta Q = 0$।

7·7. এন্ট্রপি-উষ্ণতা লেখ (Entropy Temperature diagram)—T-S diagram :

সাধারণতঃ লেখ সাহায্যে কোন তন্ত্রের উৎক্রমনীয় পরিবর্তনকে নির্দেশ করিবার সময় আমরা ঐ তন্ত্রের উষ্ণতা, আন্তর-শক্তি, এন্ট্রপি ইত্যাদি জানিবার প্রয়োজন বোধ করি না। কেবলমাত্র ঐ তন্ত্রের একটি নিরপেক্ষ ব্যাপক চলকে ভুজ ও অন্য একটি নিরপেক্ষ সঙ্কীর্ণ চলকে কোটি ধরিয়া লেখ অঙ্কন করিয়া তাহারই সাহায্যে তন্ত্রের উৎক্রমনীয় পরিবর্তনকে বুঝানো হয়। রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য আয়তন V ও চাপ P যথাক্রমে এই দুইটি চল। বিভিন্ন তন্ত্রের জন্য এই চল-দুইটি পৃথক্ হইয়া থাকে—যেমন, পৃষ্ঠ-সরের জন্য এই চল-দুইটি হইবে সরের ক্ষেত্রফল A ও তরলের পৃষ্ঠ-টান S, প্যারাচুম্বকীয় তন্ত্রের জন্য ইহারা হইতেছে চৌম্বকক্ষেত্রের তীব্রতা H ও চৌম্বক-প্রাবল্য I ইত্যাদি। এজন্য পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেকটি তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ জানিতে হইবে। যেহেতু উষ্ণতা ও এন্ট্রপি প্রত্যেকটি তন্ত্রের একটি সাধারণ ধর্ম, সেই কারণে ইহাদের সাহায্যে যেকোন তন্ত্রের পরিবর্তনকে নির্দেশ করা যাইতে পারে—বিভিন্ন তন্ত্রের জন্য পৃথক্‌ভাবে ভুজ ও কোটি নির্বাচন করিবার প্রয়োজন হইবে না।

উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে তন্ত্রের অণু-পরিবর্তনে তাপ-বিনিময়

$$\delta Q(R) = T\,dS$$

এবং সসীম বা finite উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে মোট তাপ-বিনিময়

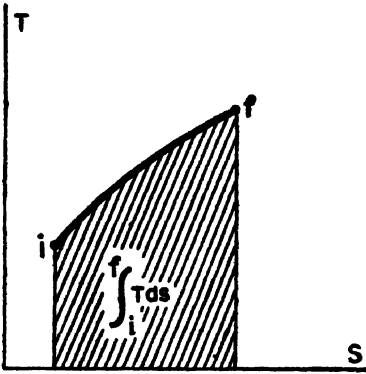
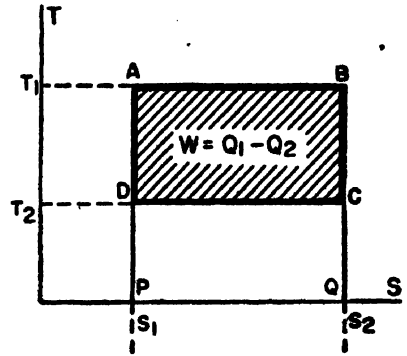
$$\Delta Q(R) = \int_i^f T\,dS$$

সমীকরণে ডানদিকের সমাকলটি বিশেষ অর্থবহ। তন্ত্রের এন্ট্রপি S-কে ভুজ ও উষ্ণতা T-কে কোটি ধরিয়া লেখ অঙ্কন করিলে ঐ সমাকলটি হইবে i ও f বিন্দুদ্বয় ও উহাদের ভুজের মধ্যে লেখ দ্বারা আবদ্ধ ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলের সমান (চিত্র 7·5*a*)। এইভাবে T-S লেখ হইতে সরাসরি তাপ-বিনিময় হিসাব করা সম্ভব হয়।

উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে

$$dS = \frac{\delta Q(R)}{T}$$

রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে $\delta Q(R) = 0$, ফলে $dS = 0$ হইবে। অর্থাৎ

রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে এনট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না। অথবা রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনমাত্রই স্থির এনট্রপি-অবস্থায় পরিবর্তন (isentropic change)। স্বভাবতঃই T-S লেখতে সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনকে অনুভূমিক রেখার দ্বারা ও রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনকে উল্লম্ব রেখার দ্বারা নির্দেশ করা হইবে। এই কারণে যেকোন তন্ত্রের জন্য কার্নো চক্রের T-S লেখ হইবে একটি আয়তক্ষেত্র (চিত্র 7·5*b*)। ঐ চিত্রে AB ও

চিত্র 7·5*a*

চিত্র 7·5*b*

CD রেখাদ্বয় যথাক্রমে T_1 ও T_2 উষ্ণতায় তন্ত্রের সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তন নির্দেশ করে, এবং AD ও BC উল্লম্ব রেখা-দুটির সাহায্যে তন্ত্রের রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তন সূচিত হয়। T_1 উষ্ণতায় তাপীয় উৎস হইতে গৃহীত তাপ Q_1 ক্ষেত্র ABQP-এর এবং T_2 উষ্ণতায় খাদে বর্জিত তাপ Q_2 একইভাবে ক্ষেত্র CDPQ-এর ক্ষেত্রফলের সমান। কার্যকরী তন্ত্রের পূর্ণ আবর্তনে মোট কার্য $W = Q_1 - Q_2 = $ ABCD ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলের সমান। অন্য যেকোন উৎক্রমনীয় চক্রে একইভাবে কার্যের হিসাব করা যায়।

7·8. এনট্রপি, বিশৃঙ্খলা ও সম্ভাব্যতা (Entropy, disorder and probability) :

বস্তু মাত্রেই অণু-সমবায়ে গঠিত। তাপগতীয় তন্ত্রের ক্ষেত্রেও একথা একই ভাবে প্রযোজ্য। পূর্বেই বলা হইয়াছে তাপগতিতত্ত্বে বস্তুর আণবিক গঠন সম্পর্কিত আলোচনার কোন সুযোগ নাই। এই বিদ্যা তন্ত্রের মাপনযোগ্য চাক্ষুষ গুণাগুণ সমূহের (measurable macroscopic properties)

আলোচনার মধ্যে সীমাবদ্ধ। কিন্তু ইহা সত্য যে, তাপগতীয় তন্ত্রের সমস্ত চাক্ষুষ-গুণই বস্তুর আণবীক্ষণিক-গুণের (microscopic properties) আলোকে ব্যাখ্যা করা সম্ভব। বিশুদ্ধ তাপগতিতত্ত্বের আলোচনায় এই ব্যাখ্যার অবশ্য কোন প্রয়োজন নাই। কিন্তু এই ব্যাখ্যার দ্বারা আমরা চাক্ষুষ তন্ত্রের গুণাগুণ বিষয়ে গভীরতর জ্ঞান লাভ করিতে পারি। উদাহরণস্বরূপ, একটি পাত্রে আবদ্ধ গ্যাসের চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার কথা ধরা যাক। পাত্রের গায়ে প্রতি মুহূর্তে অণুগুলি আসিয়া আঘাত করিতেছে। বেষ্টনীর প্রতি একক ক্ষেত্রের উপর প্রতি সেকেণ্ডে লম্ব-ভরবেগের পরিবর্তনের হারকেই আবদ্ধ গ্যাসের চাপ বলা হয়। অণুগুলি চলাচলের জন্য যে আয়তন মুক্ত থাকে উহাই গ্যাসের আয়তন। অণুগুলির গতিশক্তির সহিত গ্যাসের উষ্ণতার সম্পর্ক রহিয়াছে (শক্তি-বণ্টন সূত্রের সাহায্যে উষ্ণতার সঠিক ব্যাখ্যা দেওয়া যায়), উহাদের স্থিতিশক্তি ও গতিশক্তির যোগফলই গ্যাসের আন্তর-শক্তি। আয়তন, চাপ, উষ্ণতা ও আন্তর-শক্তির ন্যায় এনট্রপিও তন্ত্রের একটি তাপগতীয় ধর্ম। স্বভাবতই প্রশ্ন হইবে এনট্রপির ধারণা গ্যাস অণুগুলির সহিত কিভাবে যুক্ত? গ্যাস অণুগুলির কোন্ ধর্মের সাহায্যে এনট্রপিকে ব্যাখ্যা করা যায়?

বিশৃঙ্খলা প্রকৃতির একটি ধর্ম। শৃঙ্খলা হইতে বিশৃঙ্খলার দিকে স্বতঃপ্রবৃত্ত গতি প্রকৃতিতে প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে সর্বদা দৃষ্ট হয়। গ্যাসের ক্ষেত্রে অণুগুলির শৃঙ্খলাবদ্ধ সঞ্চরণের (যেমন, সমদূরত্বে থাকিয়া একই দিকে চলা বা নির্দিষ্ট নিয়মের অধীনে গতি) সম্ভাবনা খুবই কম—নাই বলিলেই চলে। কোন প্রকারে এই শৃঙ্খলাবদ্ধ অবস্থা সৃষ্টি করিলেও পরমুহূর্তে অণুগুলির পরস্পরের মধ্যে সংঘর্ষে সেই শৃঙ্খলা নষ্ট হয়। অর্থাৎ অণুগুলির পক্ষে পরস্পরের মধ্যে নিয়ম-বহির্ভূত যথেচ্ছ দূরত্বে থাকিয়া পৃথক্ পৃথক্ গতিবেগে চলিবার সম্ভাবনা খুবই বেশী। পূর্বেই আলোচিত হইয়াছে যে, স্বতঃপ্রবৃত্ত পরিবর্তনে এনট্রপি বৃদ্ধি পায় আর দেখা যাইতেছে, বিশৃঙ্খলাই প্রাকৃতিক পরিবর্তনের পরিণতি। প্রকৃতিতে প্রত্যেকটি স্বতঃপ্রণোদিত পরিবর্তনে এনট্রপি ও বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধি পাইতেছে। ইহা হইতে অনুমান করা যায় যে, অণুসমষ্টির বিশৃঙ্খলার সহিত উহার এনট্রপির একটি ঘনিষ্ঠ সম্পর্ক রহিয়াছে। কিন্তু বিশৃঙ্খলার ধারণাকে মাপনযোগ্য ধারণায় (measurable concept) পরিণত না করিলে এই সম্পর্ককে প্রকাশ করা সম্ভব হয় না। বিশৃঙ্খলা পরিমাপের জন্য আমরা নিম্নলিখিত উপায় অবলম্বন করিতে পারিব। প্রথমে আমরা একটি সহজ উদাহরণ লইয়া আলোচনা করিতেছি।

মনে করা যাক, দুইটি মুদ্রা এমনভাবে সাজানো আছে যে উহাদের উভয়েরই H-পৃষ্ঠ ('হেড্') উপরে আছে। ইহাকে একটি সুশৃঙ্খল বিন্যাস বলিব। যদি একটি মুদ্রার H-পৃষ্ঠ উপরের দিকে ও অন্যটির T-পৃষ্ঠ ('টেল্') উপরের দিকে থাকে, তবে উহাকে আমরা বিশৃঙ্খল বিন্যাস বলিব। যদি মুদ্রা-দুইটি ছুড়িয়া দেওয়া যায় তবে উহাদের বিশৃঙ্খল বিন্যাসে পাইবার সম্ভাবনা বেশী। তাহার কারণ বিশৃঙ্খল বিন্যাসটি দুইভাবে সম্ভব হইতে পারে—প্রথম মুদ্রার H-পৃষ্ঠ উপরে ও দ্বিতীয় মুদ্রার T-পৃষ্ঠ উপরে অথবা ইহার বিপরীত অবস্থা। কিন্তু সুশৃঙ্খল বিন্যাস মাত্র একভাবেই সম্ভব। দেখা যাইতেছে, একটি বিশৃঙ্খল বিন্যাসের সম্ভাব্যতা (probability) বেশী ও সুশৃঙ্খল বিন্যাসের সম্ভাব্যতা কম—অর্থাৎ কোন একটি বিন্যাসের সম্ভাব্যতাকেই সেই বিন্যাসের বিশৃঙ্খলতার পরিমাপ বলিয়া গণ্য করা যায়। কোন বিন্যাসের সম্ভাব্যতা আমরা গাণিতিক সূত্র প্রয়োগে নির্ণয় করিতে পারি। যেমন, উপরের উদাহরণে যেকোন পৃষ্ঠ উপরে থাকিবার সম্ভাব্যতাকে যদি $\frac{1}{2}$ বলা যায়, তবে উভয় মুদ্রার H-পৃষ্ঠ উপরে থাকিবার সম্ভাব্যতা হয় $\frac{1}{4}$, আর একটির H-পৃষ্ঠ ও অন্যটির T-পৃষ্ঠ উপরে থাকিবার সম্ভাব্যতা হয় $\frac{1}{2}$। এইভাবে সম্ভাব্যতা নির্ণয় করিলে তাহাকে গাণিতিক সম্ভাব্যতা (mathematical probability) বলা হয়। আবার মুদ্রার যেকোন পৃষ্ঠ উপরে থাকিবার সম্ভাব্যতাকে যদি 1 ধরা যায় তবে উপরোক্ত দুইটি বিন্যাসের সম্ভাব্যতা হয় যথাক্রমে 1 ও 2। এইরূপে সম্ভাব্যতা নির্ণয় করিলে তাহাকে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (thermodynamic probability) বলে। সাধারণভাবে বলা চলে যে, কোন একটি তন্ত্রে r যদি একটি চাক্ষুষ বিন্যাস (macroscopic distribution) হয় এবং উহা P_r সংখ্যক আণবীক্ষণিক বিন্যাসের (microscopic distribution) সাহায্যে নিষ্পন্ন করা যায়, তবে r বিন্যাসের তাপগতীয় সম্ভাব্যতা P_r ও গাণিতিক সম্ভাব্যতা $W_r = P_r/\sum P_r$। লক্ষ্য করা যাইতে পারে সমস্ত বিন্যাসের মোট গাণিতিক সম্ভাব্যতা একের (one) সমান। সম্ভাব্যতা নির্ণয়ের বিষয়ে বিশদ আলোচনা পঞ্চদশ পরিচ্ছেদে করা হইবে।

একটি তাপগতীয় তন্ত্রের ক্ষেত্রে কিভাবে বিভিন্ন বিন্যাস করা যায় তাহা বুঝাইবার জন্য আমরা একটি আদর্শ গ্যাসের উদাহরণ লইয়া আলোচনা করিতে পারি। মনে করি, V-আয়তনের একটি পাত্রে N সংখ্যক অণু আবদ্ধ আছে এবং উহাদের আন্তর-শক্তি (অর্থাৎ অণুগুলির মোট গতিশক্তি) U। N সংখ্যক

অণু V আয়তনের মধ্যে বিভিন্নভাবে বিন্যাস করা যাইতে পারে। যেমন, সর্বত্র সমানভাবে বা কোন স্থানে বেশী কোন স্থানে কম—এইভাবে। সেইরূপ মোট গতিশক্তি U নানাভাবে N সংখ্যক অণুর মধ্যে বণ্টন করা যায়। সব অণুর মধ্যে সমানভাবে বা অসমানভাবে। যেকোন বিন্যাসে আমরা সম্ভাব্যতা P_r বা W_r হিসাব করিতে পারি। সেই বিন্যাসই গ্যাসের সাম্যাবস্থা নির্দেশ করিবে যাহার ক্ষেত্রে সম্ভাব্যতা P_r বা W_r অন্য যেকোন বিন্যাসের চেয়ে বেশী।

আমরা পূর্বেই আলোচনা করিয়াছি যে, এনট্রপি ও বিশৃঙ্খলা পরস্পরের সহিত সম্বন্ধ-বিশিষ্ট। পরে দেখা যাইতেছে, সম্ভাব্যতার সাহায্যে বিশৃঙ্খলার মান নির্ণয় করা যায়। অতএব বলা যাইতে পারে, এনট্রপি ও সম্ভাব্যতা পরস্পরের সহিত সম্বন্ধযুক্ত হইবে। বোল্‌ৎজমান (Boltzmann) এই সম্বন্ধ বিষয়ে প্রথম আলোকপাত করেন।

যেহেতু এনট্রপি ও সম্ভাব্যতার মধ্যে সম্পর্ক বিদ্যমান

$$S=f(W)$$

মনে করি, কোন তন্ত্রের দুইটি অংশ A এবং B। নির্দিষ্ট তাপীয় অবস্থায় এই দুই অংশের এনট্রপি যথাক্রমে S(A) ও S(B)। তন্ত্রের ঐ অংশ-দুইটির চাক্ষুষ অবস্থার সম্ভাব্যতা যথাক্রমে W_A এবং W_B।

সম্পূর্ণতন্ত্রের এনট্রপি $S=S(A)+S(B)$

এবং সম্পূর্ণতন্ত্রের জন্য ঐ অবস্থার সম্ভাব্যতা $W=W_AW_B$

অতএব $S=S(A)+S(B)=f(W)=f(W_AW_B)$

$$\therefore \quad f(W_A)+f(W_B)=f(W_AW_B) \qquad \cdots \quad (7{\cdot}26)$$

এক্ষেত্রে অপেক্ষক f-এর প্রকৃতি নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়

$$f(xy)=f(x)+f(y) \qquad \cdots \quad (7{\cdot}27)$$

সমীকরণটি x ও y-এর প্রত্যেকটি মানের জন্যই প্রযোজ্য। ধরি $y=1+\varepsilon$, ε প্রথম ক্রম অণুরাশি (infinitesimal quantity of the first order)

$$\therefore \quad f(x+x\varepsilon)=f(x)+f(1+\varepsilon)$$

টেলর-এর উপপাদ্যের সাহায্যে বিস্তৃতির পর প্রথম ক্রমের ঊর্ধ্বতর পদগুলিকে বর্জন করিলে

$$f(x)+\varepsilon x f'(x)=f(x)+f(1)+\varepsilon f'(1)$$

$\varepsilon=0$ হইলে $f(1)=0$।

অতএব $xf'(x)=f'(1)=k$ (ধ্রুবক)

অথবা, $f'(x)=\frac{k}{x}$

সমাকলের পর $f(x)=k \ln. x+C$

$$\text{অতএব} \quad S=k \ln. W+C \qquad \cdots \quad (7{\cdot}28)$$

সমীকরণ (7·26)-এর সাহায্যে বলা যায় $C=0$,

$$\text{অর্থাৎ} \quad S=k \ln. W \qquad \cdots \quad (7{\cdot}29)$$

পরবর্তী আলোচনায় দেখানো হইবে যে, উপরের সমীকরণে k প্রকৃতপক্ষে বোল্‌ৎজমানের ধ্রুবক ($k=R/N$)।

আমরা পূর্বেই দেখিয়াছি সম্ভাব্যতা W নিরূপণের কোন নির্দিষ্ট উপায় নাই। নানাভাবে ইহা করা যাইতে পারে এবং সেই অনুসারে S-এর মানও বিভিন্ন হইবে। কিন্তু দুইটি অবস্থার মধ্যে এনট্রপির প্রভেদ সুনির্দিষ্ট। কারণ,

$$S_1-S_2=k \ln. W_1/W_2 \qquad \cdots \quad (7{\cdot}30)$$

এবং W_1/W_2 সম্ভাব্যতার যেকোন সংজ্ঞাতে একই হইবে। সমীকরণ (7·29) এবং (7·30) উভয়কেই বোল্‌ৎজমানের সমীকরণ বলা হয়। এনট্রপির তাপগতীয় সংজ্ঞার মতো এখানেও এনট্রপির প্রভেদ সুনির্দিষ্টভাবে নির্ণয় করা সম্ভব। কিন্তু এনট্রপির পরম মান (absolute value of entropy) নির্দিষ্ট নয়।

প্লাঙ্ক পরবর্তীকালে ইঙ্গিত দেন যে, বোল্‌ৎজমানের সমীকরণে যে সম্ভাব্যতার উল্লেখ করা হইয়াছে তাহাকে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (thermodynamic probability) হিসাবে ব্যাখ্যা করিলে এনট্রপির পরম সংজ্ঞা পাওয়া যাইতে পারে। অর্থাৎ প্লাঙ্কের মত হইল, বোল্‌ৎজমানের সমীকরণে 'সম্ভাব্যতা'কে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা P পড়িতে হইবে। এবং সেই অনুসারে

$$S=k \ln. P \qquad \cdots \quad (7{\cdot}31)$$

যতগুলি পৃথক্ আণবীক্ষণিক বিন্যাসের ফলে চাক্ষুষ অবস্থাটি পাওয়া যায় সেই সংখ্যাকে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা বলা হইয়াছে। তাপগতীয় সম্ভাব্যতা এক অথবা একের চেয়ে বড় কোন অখণ্ড সংখ্যা, কিন্তু গাণিতিক সম্ভাব্যতা সকল সময়ে একটি ক্ষুদ্র ভগ্নাংশ মাত্র। অণু-পরমাণুর সাহায্যে গঠিত তন্ত্রে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা স্বভাবতই বড় সংখ্যা হইয়া থাকে। এই কারণে প্লাঙ্কের সংজ্ঞানুসারে এনট্রাপির জন্য সকল অবিচ্ছিন্ন মান (continuous value) সম্ভব হইবে।

সমীকরণ (7·31) হইতে দেখা যায়, $P=1$ হইলে এনট্রপি $S=0$ হইবে। ইহাই হইবে এনট্রপির অবম মান বা lowest value। এনট্রপি কখনই ঋনাত্মক সংখ্যা হইতে পারে না। নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় (under a given constraint) সর্বাপেক্ষা সম্ভাবনাপূর্ণ বিন্যাসের জন্য অর্থাৎ $P=P_{max}$ হইলে এনট্রপি সাম্যাবস্থার এনট্রপি বুঝাইবে। তাপগতীয় সংজ্ঞানুসারে কেবলমাত্র সাম্যাবস্থায় এনট্রপি জানা সম্ভব। কিন্তু প্লাঙ্কের সংজ্ঞা হইতে দেখা যায় যে, P যদি সর্বাপেক্ষা সম্ভাবনাপূর্ণ অবস্থার আণবীক্ষণিক বিন্যাস নির্দেশ না করিয়া অন্য যেকোন অবস্থার সম্ভাব্যতা নির্দেশ করে তবে সেক্ষেত্রে S তন্ত্রের অসাম্য-অবস্থার (non equilibrium state) এনট্রপি বুঝাইবে।

এক্ষণে আমরা প্রমাণ করিব যে, পূর্বোক্ত সমীকরণগুলিতে ধ্রুবক k প্রকৃত পক্ষে বোল্ৎজমানের ধ্রুবক $k=R/N$। মনে করি, একটি পাত্রকে দেওয়াল দ্বারা দুইটি অংশে বিভক্ত করা হইয়াছে। পাত্রের মোট আয়তন V এবং ঐ দেওয়ালের একদিকের আয়তন V_1।

ধরা যাক, কোন আদর্শ গ্যাসের একটি মাত্র অণু পাত্রের অভ্যন্তরে রহিয়াছে। V_1 আয়তনে ঐ অণুটিকে পাইবার সম্ভাব্যতা (V_1/V)। পাত্রের অভ্যন্তরে যদি দুইটি অণু থাকে তবে V_1 আয়তনে উহাদের একই সঙ্গে পাইবার সম্ভাব্যতা হইবে $(V_1/V)^2$। অনুমান করা যাক, পাত্রের অভ্যন্তরে 1 গ্রাম-অণু পরিমাণ আদর্শ গ্যাস রহিয়াছে। এক্ষেত্রে অণু-সংখ্যা হইবে N ($N=$ অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা)। N-টি অণুর প্রত্যেকটিকে একই সঙ্গে V_1 আয়তনে পাইবার সম্ভাব্যতা

$$W_1=(V_1/V)^N$$

এক্ষণে যদি অনুমান করা যায় যে, ভিতরের দেওয়ালটি অপসারিত হইয়াছে

তবে V-আয়তনের মধ্যে সকল অণুকে একত্রে পাইবার সম্ভাব্যতা হইবে $W=1$।

$$\therefore \quad \frac{W_1}{W}=\left(\frac{V_1}{V}\right)^N$$

$$\text{অথবা} \ \ln.\frac{W_1}{W}=N\ln.\frac{V_1}{V}$$

সমীকরণ (7·30) হইতে

$$S_1-S=k\ \ln.\frac{W_1}{W}=kN\ \ln.\frac{V_1}{V}$$

$$\text{অথবা} \quad S-S_1=kN\ \ln.\frac{V}{V_1} \qquad \cdots \quad (7\cdot32)$$

পাত্রের অভ্যন্তরে আমরা আদর্শ গ্যাসের উপস্থিতি কল্পনা করিয়াছি। গ্যাস-অণুগুলি পরস্পরের মধ্যে আকর্ষণ-শূন্য অবস্থায় থাকে। সেইজন্য আয়তন বৃদ্ধির ফলে উহাদের গতিবেগের কোন পরিবর্তন হয় না। অন্যভাবে বলা যায়—এই পরিবর্তন হইবে সমোষ্ণ পরিবর্তন।

আমরা পূর্বেই দেখিয়াছি এক গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাস V_1 আয়তন হইতে V আয়তনে সমোষ্ণ উপায়ে প্রসারিত হইলে এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S=S-S_1=R\ \ln.\frac{V}{V_1} \quad (\text{সমীকরণ } 7\cdot10)$$

সমীকরণ (7·32)-এর সহিত তুলনা করিলে $k=\frac{R}{N}=$ বোল্‌ৎজমানের ধ্রুবক।

তাপগতীয় তন্ত্রের আলোচনায় বোল্‌ৎজমানের সমীকরণটির একটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা আছে। বাস্তবিকপক্ষে এই সমীকরণটি তাপগতিতত্ত্বে একটি নূতন দৃষ্টিভঙ্গীর সূচনা করে। এই সমীকরণটিকে পরিসংখ্যান তাপগতিতত্ত্বের মূল সমীকরণ বলা যায়। সমীকরণ (7·30) অনুসারে এন্ট্রপি বৃদ্ধিকালে তন্ত্র উহার স্বল্প সম্ভাব্যতার অবস্থা হইতে অধিক সম্ভাব্যতার অবস্থায় নীত হয়। এই পরিবর্তনের সময় তন্ত্রের উপাদান-কণাগুলির মধ্যে বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধি পায়। অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে সম্পূর্ণ তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায় সেই সঙ্গে বিশৃঙ্খলাও বৃদ্ধি পাইয়া থাকে। অতএব বিশৃঙ্খলাই অনুৎক্রমনীয়তার কারণ। এন্ট্রপি সূত্রকে অনুসরণ করিয়া বলা চলে প্রকৃতিতে বিশৃঙ্খলা ক্রমবর্ধমান।

তাপগতীয় তন্ত্রে স্বতঃপ্রণোদিত পরিবর্তন পরিসাংখিক সূত্র দ্বারা নিয়ন্ত্রিত। এই কারণে দ্বিতীয় সূত্রকে অনেক সময় পরিসাংখিক সূত্র বলা হয়।

7·9. হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক ও গিব্‌স অপেক্ষক (Helmholtz function and Gibbs funtion) :

রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য তাপগতীয় চল P, V, T পরস্পর নিরপেক্ষ নয়। ইহাদের মধ্যে যেকোন দুইটি স্বাধীনভাবে পরিবর্তনীয় এবং সেই কারণে ঐ তন্ত্রের আন্তর-শক্তি U, এন্‌থ্যালপি H, এবং এন্ট্রপি S প্রত্যেকেই P, V, T-এর যেকোন দুইটির উপর নির্ভর করে। রাসায়নিক-তন্ত্রের ক্ষেত্রে অন্য যে দুইটি তাপগতীয় অপেক্ষক উল্লেখযোগ্য ভূমিকা গ্রহণ করিয়া থাকে তাহারা হইতেছে হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তি F এবং গিব্‌স অপেক্ষক G। ইহাদের সম্পর্কে এখানে সংক্ষেপে আলোচনা করা হইল।

হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক $F = U - TS \qquad \cdots \quad (7{\cdot}33)$

এবং, গিব্‌স অপেক্ষক $G = H - TS \qquad \cdots \quad (7{\cdot}34)$

U, H ও S প্রত্যেকেই P, V, T-এর অপেক্ষক বলিয়া F ও G-কে নিরপেক্ষ চলের অপেক্ষক বলা যায়।

সমীকরণ (7·33) ও (7·34) হইতে

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রকে একত্র করিয়া

$$TdS - dU = PdV \qquad \cdots \quad (7{\cdot}35)$$

$$\therefore \quad dF = -PdV - SdT \qquad \cdots \quad (7{\cdot}36)$$

উষ্ণতা ও আয়তন স্থির থাকিলে $dF = 0$, অর্থাৎ F = একটি ধ্রুবক। রাসায়নিক বিক্রিয়ায় উষ্ণতা ও আয়তন অপরিবর্তিত থাকিলে F একটি গুরুত্বপূর্ণ তাপগতীয় অপেক্ষক।

যেহেতু $dH = dU + PdV + VdP$

$$\therefore \quad dG = (dU + PdV - TdS) + VdP - SdT$$

সমীকরণ (7·35)-এর সাহায্যে

$$dG = VdP - SdT \quad \cdots \quad (7{\cdot}37)$$

স্থির চাপ ও উষ্ণতায় $dG = 0$, অথবা $G =$ একটি ধ্রুবক। বস্তুর দশান্তরের (change of phase) ক্ষেত্রে এবং রাসায়নিক বিক্রিয়ায় চাপ ও উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকিলে গিব্‌স অপেক্ষক অপরিবর্তিত থাকিবে। উহাদের আলোচনায় এই অপেক্ষকটির ভূমিকা খুবই গুরুত্বপূর্ণ।

7·10. তাপগতীয় তন্ত্রের সাম্যাবস্থা (Equilibrium in a thermodynamic system) :

তাপগতীয় তন্ত্রের সাম্যাবস্থা নির্দেশ করিতে দ্বিতীয় সূত্র এবং উহা হইতে উদ্ভূত ধারণা এনট্রপি বিশেষভাবে সাহায্য করে। এনট্রপিকে সেই কারণে সাম্যাবস্থার নির্দেশক বলা চলে। আলোচনায় দেখা যাইবে নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতার জন্য (under a given constraint) তাপগতীয় তন্ত্রের সাম্যাবস্থায় এনট্রপি সর্বোচ্চ মানে পৌঁছাইবে। অর্থাৎ ঐ বাধ্যবাধকতায় সর্বাধিক এনট্রপির অবস্থাই হইবে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা।

আমরা জানি সাম্যাবস্থায় যান্ত্রিক তন্ত্রে স্থিতিশক্তি ন্যূনতম মানে থাকে। কোন বস্তুর বিন্যাস বা configuration যদি এমন হয় যে, ঐ অবস্থায় উহার স্থিতিশক্তি অন্য কোন configuration-এ থাকাকালীন স্থিতিশক্তি অপেক্ষা বেশী, তবে বস্তুর অভ্যন্তরে কণাগুলির উপর অপ্রশমিত বল ক্রিয়া করে। সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইবার পূর্ব মুহূর্ত পর্যন্ত ঐ বলের ক্রিয়া চলিতে থাকে। ন্যূনতম স্থিতিশক্তি অবস্থায় কণাগুলির উপর ক্রিয়ারত বিভিন্ন বল পরস্পরের সমতা রক্ষা করে এবং সেই ক্ষেত্রেই সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়।

কোন রাসায়নিক বা ভৌত তন্ত্র তাপগতীয় সাম্যাবস্থায় না থাকিলে উহার অভ্যন্তরে অপ্রশমিত বল ক্রিয়া করে একথা বলা যায় না। মনে করা যাক, T_1 উষ্ণতার বস্তু A এবং T_2 উষ্ণতার বস্তু B পরস্পরের সংস্পর্শে আছে। উহাদের মধ্যে যান্ত্রিক সাম্যের অভাব আছে বলিতে পারি না, কারণ কোন অপ্রশমিত বল ক্রিয়া করিতেছে না। তথাপি উষ্ণতর বস্তু A হইতে B-তে তাপ পরিবাহিত হইবে ($T_1 > T_2$)। উভয়ের উষ্ণতা সমান না

হওয়া পর্যন্ত তাপ পরিবাহিত হইতে থাকিবে। যান্ত্রিক তন্ত্রে স্থিতিশক্তির মান সাম্যাবস্থা নির্ধারণ করে। প্রশ্ন হইবে তাপগতীয় সাম্যের ক্ষেত্রে তন্ত্রের কোন্ অপেক্ষক সাম্যাবস্থা নির্ধারণ করিবে ? অন্যভাবে বলা চলে, কি কারণে তাপগতীয় সাম্যের অভাব ঘটিতেছে ?

আরোপিত বাধার কারণে অসম্ভব না হইলে যান্ত্রিক তন্ত্রে স্বতঃপ্রণোদিত-ভাবে স্থিতিশক্তি হ্রাস পায়। পূর্বেই আলোচিত হইয়াছে যে তাপগতীয় তন্ত্রে স্বতঃপ্রবৃত্ত সকল পরিবর্তনেই বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। স্বাভাবিকভাবেই অনুমান করা যায়, এনট্রপি বৃদ্ধি পাইবার এই প্রবণতাই তাপগতীয় তন্ত্রে সাম্যের অভাব নির্দেশ করে। নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় কোন বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের এনট্রপি যদি সর্বোচ্চ মানে না পৌঁছাইয়া থাকে তবে সেক্ষেত্রে অবশ্যই এনট্রপি বৃদ্ধি পাইবে এবং ঐ বাধ্যবাধকতায় তন্ত্রের এনট্রপি সর্বোচ্চ মানে না যাওয়া পর্যন্ত সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হইবে না। অর্থাৎ ঐ বাধ্যবাধকতায় এনট্রপির সর্বোচ্চ মানের অবস্থা হইবে উহার তাপগতীয় সাম্যাবস্থা এবং ইহার অভাবে তন্ত্রের পরিবর্তন অবশ্যম্ভাবী। এনট্রপি বৃদ্ধি পাইয়া সর্বোচ্চ মানে পৌঁছাইবার পূর্ব পর্যন্ত বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের পরিবর্তন হইবেই। পূর্বে উল্লিখিত উদাহরণে তাপীয় বস্তুদ্বয় পরস্পরের সংস্পর্শে থাকাকালে T_1 উষ্ণতার বস্তু A হইতে T_2 উষ্ণতার বস্তু B-তে তাপ পরিবাহিত হওয়ার ফলে ঐ যৌথ তন্ত্রের মোট এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। সেই কারণেই দেখা যায় উষ্ণতর বস্তু A হইতে তাপ পরিবাহিত হইয়া শীতলতর বস্তু B-তে যায় এবং উভয়ের উষ্ণতা সমান হইলে তাপ-পরিবহণ বন্ধ হয়। এই অবস্থায় উহাদের মধ্যে তাপ-বিনিময় হইলে A ও B এই সম্পূর্ণ তন্ত্রের এনট্রপি হ্রাস পাইবে। তাই, ঐ নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের সর্বোচ্চ এনট্রপির অবস্থাই হইতেছে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা।

উপরোক্ত আলোচনা হইতে তাপগতীয় তন্ত্রের সাম্য বিষয়ে আমরা কয়েকটি সিদ্ধান্তে আসিতে পারি। কোন বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে যদি অণুমাত্র পরিবর্তন বাস্তবিক ঘটে (actual change) তবে $dS > 0$ হইবে। এইজন্য অনুমান করা যায় যে, নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় তন্ত্রটির সর্বোচ্চ এনট্রপির অবস্থাই হইবে উহার সাম্যাবস্থা। এই সাম্যাবস্থায় বাধ্যবাধকতা এক রাখিয়া আমরা যদি কোন পরিবর্তন কল্পনা করি (virtual change) তবে ইহাতে অবশ্যই এনট্রপি কমিবে। কাল্পনিক পরিবর্তন অণুমাত্র হইলে $\delta S = 0$ হইবে কারণ সাম্যাবস্থায় এনট্রপির সর্বোচ্চ মান থাকে। উদাহরণস্বরূপ ধরা

যাক যে, V আয়তনের একটি পাত্রে গ্যাস সাম্যাবস্থায় আছে ও উহার এনট্রপি S। আমরা কল্পনা করিলাম যে, গ্যাস $V-dV$ আয়তনে সঙ্কুচিত হইল ও পাত্রে dV আয়তন খালি থাকিল। এই নূতন পরিস্থিতিতে গ্যাসের এনট্রপি $S+\delta S$ হইলে এনট্রপির কাল্পনিক পরিবর্তন (virtual change in entropy) δS হইবে। কাল্পনিক পরিবর্তন নির্দিষ্ট মানের হইলে দেখা যাইবে $\delta S < 0$, আর অণুমাত্র হইলে $\delta S=0$। সাম্যাবস্থা নিরূপণের সাধারণ সূত্র আমরা একটি উদাহরণের সাহায্যে আলোচনা করিতে পারি। ধরা যাক, V আয়তনের পাত্রে আবদ্ধ গ্যাসের ভর m এবং উহার আন্তর শক্তি U। গ্যাসের সাম্যাবস্থা কিরূপ হইবে? আমরা গ্যাসের যেকোন একটি অবস্থা কল্পনা করি। যেমন, ধরিতে পারি $3m/4$ পরিমাণ গ্যাস $V/2$ আয়তনে সমানভাবে থাকিবে ও বাকি $m/4$ ভরের গ্যাস অবশিষ্ট $V/2$ আয়তনে থাকিবে। ইহা কি গ্যাসের সাম্যাবস্থা হইবে? এই প্রশ্নের মীমাংসার জন্য আমরা ঐ অবস্থায় গ্যাসের যেকোন অণু-পরিবর্তন কল্পনা করি। এই অণু-পরিবর্তনে $\delta S > 0$ হইলে আমরা বুঝিতে পারিব নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় এনট্রপি আরো বাড়িতে পারে। অর্থাৎ গ্যাসের যে অবস্থা আমরা কল্পনা করিয়াছি তাহা সাম্যাবস্থা নয়। যদি কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে $\delta S < 0$ হয় তবে আমরা জানি বিপরীতদিকে অণু-পরিবর্তনে এনট্রপি বৃদ্ধি পাইবে অর্থাৎ এক্ষেত্রেও বুঝিতে হইবে গ্যাস সাম্যাবস্থায় নাই। গ্যাসের যে অবস্থায় কোন অণুমাত্র কাল্পনিক পরিবর্তনে $\delta S=0$ হইবে তাহাই উহার সাম্যাবস্থা। অর্থাৎ কোন বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের বাস্তব অণু-পরিবর্তনের সর্ত

$$dS > 0 \qquad \cdots \qquad (7\cdot38)$$

এবং উহার সাম্যাবস্থার সর্ত হইবে; কোন অণুমাত্র কাল্পনিক পরিবর্তনে,

$$\delta S=0 \qquad \cdots \qquad (7\cdot39)$$

তন্ত্রটি যদি বিচ্ছিন্ন না হয় তবে তাহার বাস্তব পরিবর্তন ও সাম্যাবস্থা সম্পর্কিত উভয় সর্তই পরিবর্তিত হইবে।

ধরা যাক, কোন অণু-পরিবর্তনে তন্ত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে δQ পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিল। ঐ অণু-পরিবর্তনে তন্ত্রের এনট্রপির পরিবর্তন dS এবং পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের এনট্রপির পরিবর্তন dS' হইলে এনট্রপি সূত্র হইতে,

$$dS+dS' \geq 0$$

ধরা যাক, তন্ত্রের এই পরিবর্তনকালে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় উপায়ে ঘটিয়াছে ; অতএব,

$$dS' = -\frac{\quad}{T}$$

এই তাপ-গ্রহণে তন্ত্রের আন্তর-শক্তির পরিবর্তন dU এবং তন্ত্র কর্তৃক সম্পাদিত কার্য δW হইলে

$$dS' = -\frac{\delta Q}{T} = -\frac{dU + \delta W}{T}$$

এখানে T পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উষ্ণতা।

অতএব, $$dS - \frac{dU + \delta W}{T} \geq 0$$

অথবা $$TdS - (dU + \delta W) \geq 0$$

তন্ত্র কেবলমাত্র আয়তন পরিবর্তনের জন্য কার্য করে অনুমান করিলে,

$$TdS - (dU + PdV) \geq 0 \qquad \cdots \qquad (7{\cdot}40)$$

দুইটি বিশেষ ক্ষেত্রে সমীকরণ (7·40) খুবই তাৎপর্যপূর্ণ। আমরা ধরিয়া লইব পারিপার্শ্বিক মাধ্যম ও তন্ত্রটি একই উষ্ণতায় আছে। অর্থাৎ তন্ত্রের উষ্ণতা T। উল্লেখ করা যায় যে, সমীকরণ (7·40)-এর প্রত্যেকটি symbol বা সংকেতচিহ্ন একান্তভাবেই তন্ত্রের জন্য প্রযোজ্য।

(*a*) **স্থির উষ্ণতা ও স্থির আয়তনে তন্ত্রের পরিবর্তন** (isothermal isochoric change)—এক্ষেত্রে সমীকরণ (7·40) হইতে আমরা লিখিতে পারি $TdS - dU \geq 0$। অথবা $F = U - TS$ লিখিলে,

$$dF = dU - TdS \leq 0 \qquad \cdots \qquad (7{\cdot}41)$$

বাস্তব পরিবর্তন সর্বদাই অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন। কাজেই বাস্তব অণু-পরিবর্তনের সর্ত হইবে

$$dF < 0 \qquad \cdots \qquad (7{\cdot}42)$$

অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক সর্বনিম্ন বা অবম মানে থাকিবে, এবং সাম্যাবস্থার সর্ত হইবে, অণুমাত্র কাল্পনিক পরিবর্তনে

$$\delta F = 0 \qquad \cdots \qquad (7{\cdot}43)$$

তাপস্থাপীর মধ্যে রাখা একটি নির্দিষ্ট আয়তনের পাত্রে কয়েকটি বিভিন্ন প্রকারের গ্যাসের মধ্যে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটিলে V ও T স্থির থাকে। রাসায়নিক বিক্রিয়া ও পরবর্তী সাম্যাবস্থা সমীকরণ (7·42) ও (7·43) দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হইবে।

(*b*) **স্থির উষ্ণতা ও স্থির চাপে তন্ত্রের পরিবর্তন** (isothermal-isobaric change)—এই অবস্থায় সমীকরণ (7·40) হইতে লেখা যায়

$$dG = dU + PdV - TdS \leq 0 \qquad \cdots \quad (7{\cdot}44)$$

এখানে $G = U + PV - TS$ হয় গিব্‌স অপেক্ষক। অতএব বাস্তব অণু-পরিবর্তনের সর্ত

$$dG < 0 \qquad \cdots \quad (7{\cdot}45)$$

ইহার অর্থ সাম্যাবস্থায় গিব্‌স অপেক্ষক সর্বনিম্ন বা অবম মানে থাকিবে। সাম্যাবস্থার সর্ত হইবে, অণুমাত্র কাল্পনিক পরিবর্তনে

$$\delta G = 0 \qquad \cdots \quad (7{\cdot}46)$$

তাপস্থাপীর মধ্যে কোন পাত্রে কয়েকটি কঠিন ও তরল পদার্থে যখন রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে তখন P ও T ধ্রুবক। বিক্রিয়া এবং সাম্যাবস্থা স্থির করিতে সমীকরণ (7·45) ও (7·46) বিশেষভাবে সাহায্য করে। আবার কোন পাত্রে নির্দিষ্ট চাপে কিছু পরিমাণ তরল রাখিয়া দিলে উহার বাষ্পীভবনের সময় P ও T ধ্রুবক এবং সেক্ষেত্রে উপরের সমীকরণ প্রযোজ্য হইবে।

প্রশ্নমালা

1. ক্লসিয়াসের উপপাদ্য প্রমাণ কর। উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে ঐ উপপাদ্যের সিদ্ধান্ত কি ?

2. প্রমাণ কর যে, দ্বিতীয় সূত্র হইতে অসম্পূর্ণ অবকল δQ-এর জন্য একটি সমাকল গুণিতক নির্ণয় করা সম্ভব। দেখাও যে, ঐ সমাকল গুণিতকটি হইবে $1/T$ (T-পরম স্কেলে উষ্ণতা)। কিভাবে তাপগতীয় অপেক্ষক এন্ট্রপির সংজ্ঞা পাওয়া যায় তাহা আলোচনা কর।

3. এন্ট্রপির অর্থ কি ? দেখাও যে এন্ট্রপি কেবলমাত্র তন্ত্রের সাম্যাবস্থার উপর নির্ভর করে। দুইটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার মধ্যে এন্ট্রপির

প্রভেদ স্থির করিবার উপায় কি ? আদর্শ গ্যাসের মুক্ত প্রসারণে এন্‌ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

4. এন্‌ট্রপি বলিতে কি বুঝ ? আদর্শ গ্যাস ও ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের এন্‌ট্রপি হিসাব কর। উহাদের পরম মান নির্দেশ করা সম্ভব কি ? অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে এন্‌ট্রপির পরিবর্তন জানিবার উপায় কি ?

5. এন্‌ট্রপি সূত্রের তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর। সূত্রটিকে প্রমাণ কর এবং উহার সপক্ষে দুইটি উদাহরণ দাও।

6. প্রমাণ কর যে, অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনে মোট এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পায়। একই চাপ ও উষ্ণতায় দুই বা ততোধিক ভিন্ন ধরনের আদর্শ গ্যাসের মধ্যে ব্যাপনে এন্‌ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর। একই গ্যাসের দুইটি অংশের মিশ্রণে এন্‌ট্রপির কি পরিবর্তন হইবে ? গিব্‌সের কূট বলিতে কি বুঝ ?

7. গিব্‌সের সূত্রকে ব্যাখ্যা কর এবং ইহার প্রমাণ দাও।

8. তাপ-নিরুদ্ধ ব্যবস্থায় 20 ohms রোধ বিশিষ্ট পরিবাহীতে 1 sec-এর জন্য 10 amp বিদ্যুৎ প্রবাহ চালিত হইল। পরিবাহীর ভর 5 gm, আপেক্ষিক তাপ 850 Joules/kgm/°C এবং উহার উষ্ণতা 10°C। রোধের এন্‌ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর। বিশ্বের মোট এন্‌ট্রপির কি পরিবর্তন হইবে ?

9. 1 গ্রাম-অণু বরফ প্রমাণ চাপে বাষ্পে রূপান্তরিত হইল। বরফের প্রারম্ভিক উষ্ণতা −5°C। এন্‌ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

বরফের আপেক্ষিক তাপ = 2019 Joules/kgm/°C
গলনাঙ্কের লীন তাপ = 80 cal
বাষ্পীভবনের লীন তাপ = 540 cal

10. দশ গ্রাম-পরমাণু পারদকে কঠিন অবস্থায় উহার গলনাঙ্ক হইতে 40°C পর্যন্ত উত্তপ্ত করা হইল। এন্‌ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

পারদের পরমাণবিক গুরুত্ব = 200
গলনাঙ্ক = −39°C
গলনের লীন তাপ = 3 cal/gm
এবং উল্লিখিত উষ্ণতা ব্যবধানে গড় আপেক্ষিক তাপ = ·035

11. টিনের গলনাঙ্ক 232°C এবং গলনাঙ্কের লীন তাপ 14 cal/gm। কঠিন ও তরল অবস্থায় উহার আপেক্ষিক তাপ যথাক্রমে ·055 এবং ·064। 5 gm টিনকে প্রারম্ভিক উষ্ণতা 150°C হইতে 314°C উষ্ণতা পর্যন্ত উত্তপ্ত করা হইল। এন্ট্রপির কি পরিবর্তন হইবে?

12. একটি ক্যালরিমিটারের জলসম 10 gm এবং উহা 90 gm জলে পূর্ণ—ক্যালরিমিটার ও জলের উষ্ণতা 0°C। ঐ ক্যালরিমিটারে 100°C উষ্ণতায় 10 gm বাষ্প প্রবেশ করিয়া ঘনীভূত হইল। ইহার ফলে মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

13. জলের প্রারম্ভিক উষ্ণতা 20°C। 10 gm জলকে উত্তপ্ত করিয়া 250°C উষ্ণতায় অতিতাপিত বাষ্পে পরিণত করা হইল। এন্ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

$$c_p\,(\text{জল}) = 4180 \text{ Joules/kgm/°C}$$

$$c_p\,(\text{বাষ্প}) = [1670 + \cdot494T + 1\cdot86 \times 10^6 T^{-2}] \text{ Joules/kgm/°C}$$

$$L = 22\cdot6 \times 10^5 \text{ Joules/kgm}$$

14. T_1°K উষ্ণতায় m gm জলকে T_2°K উষ্ণতায় সমপরিমাণ জলের সহিত রুদ্ধতাপীয় পাত্রে স্থির চাপে মেশানো হইল। প্রমাণ কর যে, ইহার ফলে বিশ্বের মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S = 2mc_p \ln. \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}$$

15. 20°C উষ্ণতায় 10 gm জল লইয়া স্থির চাপে উহাকে −10°C উষ্ণতায় বরফে পরিণত করা হইল। এন্ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

স্থির চাপে বরফের আপেক্ষিক তাপ = 2090 Joules/kgm/°C
এবং প্রমাণ চাপে গলনাঙ্কের লীন তাপ = $3\cdot34 \times 10^5$ Joules/kgm

16. স্থির উষ্ণতায় আদর্শ গ্যাসের আয়তন তিনগুণ বৃদ্ধি পাইল। এন্ট্রপি পরিবর্তনের হিসাব দাও।

17. 2 gm নাইট্রোজেন গ্যাসকে 50°C হইতে 100°C-এ উত্তপ্ত করা হইল। ইহার ফলে গ্যাসের আয়তন চারগুণ বৃদ্ধি পায়। প্রয়োজনীয় সূত্র প্রমাণ করিয়া এন্ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

নাইট্রোজেনের আণব ভর = 28

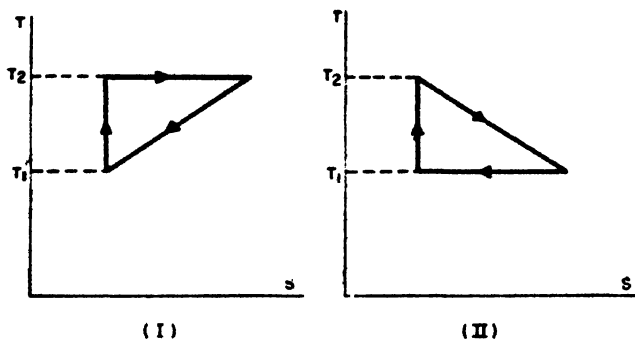
এবং উহার জন্য $c_v = \cdot18$ cal ; গ্যাস ধ্রুবক $R = 1\cdot986$ cal

18. 1 গ্রাম-অণু হাইড্রোজেন গ্যাস ও 1 গ্রাম-অণু কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের মধ্যে ব্যাপনের ফলে এন্ট্রপি পরিবর্তনের হিসাব দাও।

19. (*a*) প্রমাণ চাপ ও উষ্ণতায় 2·8 Litres নাইট্রোজেন ও 19·6 Litres অক্সিজেনের মধ্যে ব্যাপনের ফলে এন্ট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর।

(*b*) 3·5 gm নাইট্রোজেন ও 28 gm অক্সিজেন পরস্পরের সহিত সম্পূর্ণভাবে মিশিয়া গেল। এন্ট্রপির কি পরিবর্তন হইবে ?

20. উষ্ণতা-এন্ট্রপি লেখ-র তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর। উষ্ণতা-এন্ট্রপি-লেখ হইতে কিভাবে এঞ্জিনের কার্যের হিসাব করিবে ? কার্নো এঞ্জিনের উষ্ণতা-এন্ট্রপি-লেখ অঙ্কন কর। রুদ্ধতাপ পরিবর্তন মাত্রেই কি এন্ট্রপি স্থির থাকে ?

নির্দিষ্ট তাপীয় উৎসদ্বয়ের মধ্যে আবর্তিত দুইটি এঞ্জিনের উষ্ণতা-এন্ট্রপি-লেখ অঙ্কিত আছে। ইহাদের যান্ত্রিক-দক্ষতা তুলনা কর।

21. দুইটি বস্তু A ও B ; উভয়েরই তাপগ্রাহিতা সমান (C), এবং উহাদের উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 ও T_2। একটি উৎক্রমণীয় এঞ্জিন চালনা করিয়া উহাদের উষ্ণতা সমান করা হইল। দেখাও যে, অন্তিম উষ্ণতা $T = \sqrt{T_1 T_2}$

প্রমাণ কর যে, এঞ্জিন কর্তৃক সম্পাদিত মোট কার্য

$$W = C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$$

প্রতিটি ক্ষেত্রে পরম স্কেলে উষ্ণতা নির্দেশ করা হইয়াছে।

22. নির্দিষ্ট ভর বিশিষ্ট একটি বস্তুর উষ্ণতা T_2 এবং অন্য একটি তাপীয় উৎসের (তাপ গ্রাহিতা অসীম) উষ্ণতা T_1 $[T_2 > T_1]$। উহাদের মধ্যে একটি এঞ্জিন চালনা করা গেল এবং ক্রমাগত তাপ শোষণের ফলে বস্তুটির উষ্ণতা হ্রাস পাইয়া T_2-এর পরিবর্তে T_1 হইল। এই সময়ে ঐ বস্তুটি হইতে Q পরিমাণে তাপ শোষণ করা হইলে দেখাও যে, এঞ্জিন কর্তৃক সম্পাদিত সর্বাধিক কার্য

$$W_{max} = Q - T_1(S_1 - S_2)$$

S_2 ও S_1 প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থায় বস্তুর এনট্রপি নির্দেশ করিতেছে।

23. কোন তাপীয় উৎসের আন্তর-শক্তির সমস্তটুকুর বিনিময়ে কার্য সম্ভব কি ? শক্তির অবক্ষয় সূত্র প্রমাণ কর এবং উহার তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর।

24. এনট্রপিকে কোন্ আণবীক্ষণিক ধর্মের সহিত যুক্ত করা যায় ? গাণিতিক সম্ভাব্যতা ও তাপগতীয় সম্ভাব্যতার পার্থক্য কি ? এনট্রপি ও সম্ভাব্যতার মধ্যে সম্পর্ক কি ?

25. বিচ্ছিন্ন তাপগতীয় তন্ত্রের সাম্যাবস্থা স্থির করিতে এনট্রপির ভূমিকা আলোচনা কর। নিম্নলিখিত কয়েকটি ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা ও বাস্তব পরিবর্তনের সর্ত কি ?

(*a*) স্থির উষ্ণতা ও স্থির আয়তনের রাসায়নিক বিক্রিয়া,

(*b*) স্থির উষ্ণতা ও স্থির চাপে রাসায়নিক বিক্রিয়া

অষ্টম পরিচ্ছেদ

তাপগতীয় বিভব ও ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ
(Thermodynamic Potentials and Maxwell's Equations)

8·1. বিভিন্ন তাপগতীয় অপেক্ষক (Different thermodynamic functions) :

সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের তাপগতীয় চলগুলির মান নির্দিষ্ট থাকে। রাসায়নিক তন্ত্রের কথা চিন্তা করিলে তিনটি চল P, V, T-এর মধ্যে যে কোন দুইটি হইবে উহার নিরপেক্ষ চল। পূর্বের আলোচনা হইতে বলা যায় যে, তন্ত্রের আন্তর-শক্তি U ও এনট্রপি S উহার নিরপেক্ষ চলগুলির অপেক্ষক। প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্র হইতে যথাক্রমে আন্তর-শক্তি ও এনট্রপির পরিবর্তন হিসাব করা যায়। কিন্তু আন্তর-শক্তি ও এনট্রপিকে তাপগতীয় চলের সুনির্দিষ্ট গাণিতিক অপেক্ষক হিসাবে প্রকাশ করা সম্ভব হয় না। পূর্বে দেখিয়াছি তন্ত্রের আন্তর-শক্তি ও এনট্রপিকে গাণিতিক সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করিবার সময় একটি করিয়া অনির্দিষ্ট ধ্রুবক রাশি অপরিহার্য হইয়া থাকে। কোন অবস্থাতেই আন্তর-শক্তি ও এনট্রপির পরম মান জানা যায় না।

আন্তর-শক্তি ও এনট্রপি ব্যতীত অন্যান্য যে তাপগতীয় অপেক্ষক তন্ত্রের অবস্থার উপর নির্ভর করে তাহারা হইল এনথ্যালপি H, হেল্মহোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তি F এবং গিব্‌স অপেক্ষক G। পূর্বে ইহাদের সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা করা হইয়াছে। তাপগতীয় তন্ত্রের বিভিন্ন পরিবর্তনে এই অপেক্ষকগুলির ভূমিকা খুবই গুরুত্বপূর্ণ।

সংজ্ঞানুসারে

এনথ্যালপি বা মোট তাপ $H = U + PV$ ··· (8·1)

হেল্মহোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তি $F = U - TS$ ··· (8·2)

গিব্‌স অপেক্ষক $G = H - TS$ ··· (8·3)

লক্ষ্য করা যায় যে, ইহাদের সরাসরি তন্ত্রের নিরপেক্ষ চলের অপেক্ষক রূপে প্রকাশ করা হয় নাই। U ও S তন্ত্রের সাম্যাবস্থার উপর নির্ভর করে বলিয়া H, F এবং G অবশ্যই তন্ত্রের তাপগতীয় চলের অপেক্ষক, এবং ইহারা প্রত্যেকেই তন্ত্রের ব্যাপক ধর্ম। সাম্যাবস্থা পরিবর্তনে এনথ্যালপি,

হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক এবং গিব্‌স অপেক্ষকের পরিবর্তন জানা সম্ভব। কিন্তু যেহেতু U এবং S-কে নির্দিষ্টভাবে জানা যায় না সেই কারণে এই তাপগতীয় অপেক্ষক-তিনটিকে নির্দিষ্টভাবে জানা সম্ভব নয়। এন্‌থ্যাল্‌পি, হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক এবং গিব্‌স অপেক্ষক তাপগতীয় চলের অপেক্ষক বলিয়া ইহাদের অণু-পরিবর্তন অবশ্যই একটি করিয়া সম্পূর্ণ অবকল হইবে।

8.2. এন্‌থ্যাল্‌পি বা মোট তাপ (Enthalpy or Heat content)ঃ

পূর্বের সংজ্ঞা অনুসারে এন্‌থ্যাল্‌পি বা মোট তাপ

$$H = U + PV$$

এবং সাম্যাবস্থার অণু-পরিবর্তনে

$$dH = dU + PdV + VdP$$

তন্ত্র কেবলমাত্র আয়তন পরিবর্তনের জন্য কার্য করিলে, প্রথম সূত্র অনুসারে,

$$\delta Q = dU + PdV$$

উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে $\delta Q(R) = TdS$

অতএব

$$dH = \delta Q + VdP \qquad \cdots \qquad (8\cdot4a)$$

অথবা

$$dH = TdS + VdP \qquad \cdots \qquad (8\cdot4b)$$

স্থির চাপে তন্ত্রের আয়তন পরিবর্তন ঘটিলে

$$dH = \delta Q_P$$

অর্থাৎ স্থির চাপে আয়তন পরিবর্তন কালে তন্ত্র যে তাপ-বিনিময় করে তাহা এন্‌থ্যাল্‌পি পরিবর্তনের সমান।

সুতরাং স্থির চাপে তাপগ্রাহিতা $C_p = \dfrac{\delta Q_p}{\delta T} = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad \cdots \qquad (8\cdot5a)$

অথবা স্থির চাপে সাম্যাবস্থা পরিবর্তনে তন্ত্রের এন্‌থ্যাল্‌পির পরিবর্তন

$$H_f - H_i = \int_i^f C_p dT \qquad (8\cdot5b)$$

এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যায় যে, স্থির আয়তনে তাপগ্রাহিতা

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{\delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

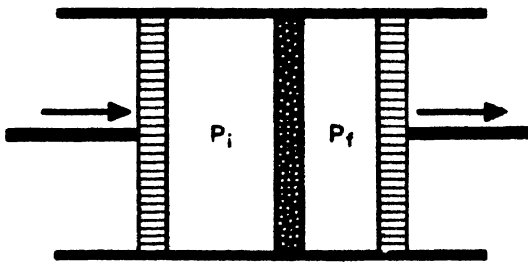
আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অবস্থার সমীকরণ $PV = RT$ এবং সেই সঙ্গে

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ ও } \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0,$$

এই কারণে

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{\partial}{\partial V}[PV]_T = 0 \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}6a)$$

$$\text{এবং} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \frac{\partial}{\partial P}[PV]_T = 0 \qquad (8{\cdot}6b)$$

নিরুদ্ধ প্রক্রিয়া (throttling process) সম্পর্কিত আলোচনায় এন্‌থ্যাল্‌পির ভূমিকা বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায়। মনে করি, তাপ-অন্তরক দেওয়াল বিশিষ্ট কোন স্তম্ভকের অভ্যন্তরে একটি সচ্ছিদ্র ছিপি আটকাইয়া উহাকে দুইটি অংশে ভাগ করা হইয়াছে (চিত্র 8·1)। ধরা যাক, ছিপির বাম পার্শ্বে

চিত্র 8·1

পিস্টন ও ছিপির মধ্যে কিছু পরিমাণ গ্যাস রহিয়াছে এবং ঐ গ্যাসের আয়তন ও চাপ যথাক্রমে V_i ও P_i। অপর পার্শ্বে পিস্টনটি ছিপির গায়ে লাগানো থাকে। এই অবস্থায় ছিপির বাম পার্শ্বের গ্যাস ছিপির ছিদ্রের ভিতর দিয়া অন্য দিকে যাইতে পারে না—কাজেই প্রারম্ভিক অবস্থা

তন্ত্রের একটি সাম্যাবস্থা। এইবার দুইটি পিস্টনকে একসঙ্গে ধীরে এমনভাবে সরানো হইল যে, ছিপির বাম পার্শ্বে গ্যাসের চাপ P_i এবং অন্য পার্শ্বে গ্যাসের চাপ P_f ($P_i > P_f$) অপরিবর্তিত থাকে। এই সময়ে গ্যাস বাম পার্শ্ব হইতে ছিপির ছিদ্রের ভিতর দিয়া ডান পার্শ্বে চালিত হইবে। সমস্ত গ্যাস এইভাবে ডান পার্শ্বে চালিত হইলে বাম পার্শ্বে পিস্টনটি ছিপির গায়ে ঠেকিয়া যাইবে এবং পুনরায় সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হইবে। গ্যাসের অবস্থা পরিবর্তনের এই পদ্ধতিকে নিরুদ্ধ প্রক্রিয়া বা throttling process বলা হয়।

কেবলমাত্র এই প্রক্রিয়ার শুরুতে এবং শেষে গ্যাস সাম্যাবস্থায় থাকে—অন্তর্বর্তী অবস্থা গ্যাসের সাম্যাবস্থা নয়। নিরুদ্ধ প্রক্রিয়া এই কারণে অনুৎক্রমনীয়* পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হয় এবং ইহা একটি রুদ্ধতাপ পরিবর্তনও বটে (irreversible adiabatic process)। অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন চলাকালে এনৃথ্যাল্‌পি সম্পর্কে কিছুই জানা সম্ভব নয়। দেখা যাইবে যে, নিরুদ্ধ প্রক্রিয়ার শুরুতে এবং শেষে এনৃথ্যাল্‌পি একই থাকে। ইহার অর্থ কিন্তু এই নয় যে, নিরুদ্ধ প্রক্রিয়া চলাকালে মোট এনৃথ্যাল্‌পি অপরিবর্তিত থাকিবে—বস্তুতঃ অন্তর্বর্তী অবস্থায় এনৃথ্যাল্‌পি সম্পর্কে আমরা কিছুই বলিতে পারিব না।

প্রথম সূত্র অনুসারে

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে $\Delta Q = 0$। নিরুদ্ধ প্রক্রিয়ার পরীক্ষাতে সছিদ্র ঢাকনির দুই পার্শ্বে গ্যাসের চাপ P_i ও P_f-এর কোন পরিবর্তন হয় না, সেই কারণে

$$\Delta W = \int_{V_i}^{0} P\,dV + \int_{0}^{V_f} P\,dV = P_f V_f - P_i V_i$$

অতএব

$$U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i = 0$$

* গ্যাস খুব ধীরে এক কক্ষ হইতে অন্য কক্ষে চালিত হইয়াছে বলিয়া ইহাকে উৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলা যায় না। সছিদ্র ঢাক্‌নির দুই পার্শ্বে চাপ-বৈষম্য সসীম বা finite সেই কারণে ইহাকে অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন বলিব।

অথবা $$U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

বা $$H_f = H_i \tag{8·7}$$

দেখা গেল, নিরুদ্ধ প্রক্রিয়ার প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থায় গ্যাসের এন্‌থ্যাল্‌পি সমান। প্রসঙ্গত উল্লেখ করা যায় যে, রুদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণের প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থায় গ্যাসের আন্তর-শক্তি একই থাকে।

সাধারণভাবে এন্‌থ্যাল্‌পিকে তন্ত্রের যে কোন দুইটি চলের অপেক্ষক বলা যায়। চাপ P, এন্‌ট্রপি S নিরপেক্ষ চল মনে করিলে,

$$H = H(P, S)$$

এবং তন্ত্রের অণু-পরিবর্তনে,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS \quad \cdots \tag{8·8}$$

সমীকরণ (8·4*b*) ও (8·8) তুলনা করিলে দেখা যায়

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ এবং } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

H-S লেখ-কে মোলিয়ার-চিত্র (Mollier diagram) বলা হয়। এই চিত্রে সম-চাপ লেখ-র (isobaric curve) কোন বিন্দুতে স্পর্শকের নতি ঐ অবস্থায় কেল্‌ভিন স্কেলে তন্ত্রের উষ্ণতা নির্দেশ করে। আদর্শ গ্যাসের জন্য সমোষ্ণ পরিবর্তনে এন্‌থ্যাল্‌পি স্থির থাকে এবং এই কারণে মোলিয়ার চিত্রে আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ-লেখ হইবে এন্‌ট্রপি অক্ষের সমান্তরাল।

প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে তন্ত্রের অণু-পরিবর্তনে আন্তর-শক্তির পরিবর্তন

$$dU = TdS - PdV$$

আয়তন V ও এন্‌ট্রপি S নিরপেক্ষ চল মনে করিলে একইভাবে প্রমাণ করা যায়

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ এবং } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S =$$

নিম্নে আন্তর-শক্তি ও এনথ্যাল্পির মধ্যে বিভিন্ন বিষয়ে তুলনা করা হইল।

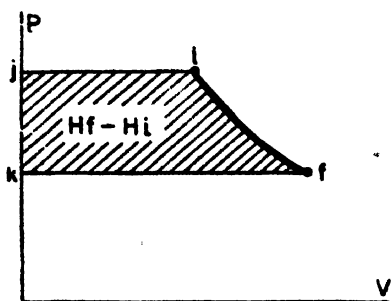
সারণী 8·1 : আন্তর-শক্তি ও এনথ্যাল্পির তুলনা

আন্তর-শক্তি U	এনথ্যাল্পি $H = U + PV$
1. $dU = \delta Q - PdV$ $= TdS - PdV$ এবং $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v$	1. $dH = \delta Q + VdP$ $= TdS + VdP$ এবং $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$
2. স্থির আয়তনে পরিবর্তন $U_f - U_i = \Delta Q$ এবং $U_f - U_i = \int_i^f C_v \, dT$	2. স্থির চাপে পরিবর্তন $H_f - H_i = \Delta Q$ এবং $H_f - H_i = \int_i^f C_p \, dT$
3. রুদ্ধতাপ পরিবর্তন $U_f - U_i = -\int_i^f PdV$	3. রুদ্ধতাপ পরিবর্তন $H_f - H_i = \int_i^f VdP$
4. রুদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণ $U_f = U_i$	4. নিরুদ্ধ প্রক্রিয়া $H_f = H_i$
5. আদর্শ গ্যাসের জন্য $U = \int C_v \, dT + U_0$ (ধ্রুবক)	5. আদর্শ গ্যাসের জন্য $H = \int C_p \, dT + H_0$ (ধ্রুবক)
6. $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ এবং $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$	6. $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ এবং $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$

পূর্বে (5·5) অনুচ্ছেদে সূচক চিত্রের সাহায্যে উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে কার্যের হিসাব করা হইয়াছে। একই ভাবে রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে এনথ্যাল্পির পরিবর্তন হিসাব করিতে পারিব। উল্লেখ করা হইয়াছে যে, রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে এনথ্যাল্পির পরিবর্তন

$$H_f - H_i = \int_i^f VdP \qquad (8·9)$$

সূচক চিত্রে (চিত্র 8·2) i ও f বিন্দুদ্বয় তন্ত্রের দুইটি সাম্যাবস্থা নির্দেশ করিতেছে। সমীকরণ (8·9)-এর সমাকলটি হইবে চিত্রে $ijkf$ ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলের সমান।

চিত্র 8·2

8·3. হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তি (Helmholtz function or Free energy) :

সংজ্ঞানুসারে হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তি

$$F = U - TS$$

তন্ত্রের অণু-পরিবর্তনে

$$dF = dU - TdS - SdT$$

উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে উষ্ণতা স্থির থাকিলে

$$(dF)_T = dU - TdS = dU - \delta Q(R)$$

অথবা
$$(dF)_T = dU - \delta Q(R) = -\delta W(R)$$

উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ পরিবর্তন নির্দিষ্ট পরিমাণে হইলে,

$$(\varDelta F)_T = -(\varDelta W)_R \qquad \cdots \qquad (8\cdot10)$$

দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে সর্বাধিক কার্য পাওয়া যায় (5·4 অনুচ্ছেদ)। এই কারণে সমীকরণ (8·10)-এ $\varDelta W$ দুইটি সমোষ্ণ অবস্থার মধ্যে সর্বাধিক কার্যকে বুঝাইবে। মুক্ত শক্তি কি পরিমাণে হ্রাস পাইয়াছে জানিলে স্থির উষ্ণতার একটি পরিবর্তনে সম্ভবপর সর্বাধিক কার্য হিসাব করা যাইবে। ঐ দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে তন্ত্রের পরিবর্তন অনুৎক্রমনীয় উপায়ে হইলে মুক্ত শক্তির ঐ একই পরিবর্তন হইবে। কিন্তু সেই

পরিবর্তনে সম্ভাব্য কার্য মুক্ত শক্তি যে পরিমাণে হ্রাস পাইয়াছে তাহা অপেক্ষা কম হইবে। অর্থাৎ

$$(\Delta W)_T \leq -\Delta F = F_i - F_f$$

উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে সমান চিহ্ন এবং অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তনের জন্য অন্য চিহ্নটি প্রযোজ্য। সমীকরণ (8·10) হইতে বলা যায় যে, সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তন্ত্র উহার মুক্ত শক্তির বিনিময়ে কার্য করে। অন্যভাবে হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তি সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে কার্যোপযোগী শক্তি নির্দেশ করে। এখানে উল্লেখ করা যায় যে, মুক্ত শক্তির বিনিময়ে মোট কার্য হিসাব করা হইয়াছে—ইহা সম্পূর্ণরূপে যান্ত্রিক কার্য, সম্পূর্ণরূপে আন্তর-কার্য অথবা আংশিক ভাবে যান্ত্রিক কার্য ও আংশিকভাবে আন্তর-কার্য হইতে পারে। মুক্ত শক্তি যান্ত্রিক ব্যবস্থায় তন্ত্রের স্থিতিশক্তির সহিত তুলনীয়। উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, কোন বস্তু বা তন্ত্রের স্থিতি শক্তির সর্বনিম্ন বা অবম অবস্থা হইবে উহার সাম্যাবস্থা। পক্ষান্তরে তাপগতীয় তন্ত্রের ক্ষেত্রে স্থির উষ্ণতা ও আয়তনে হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষকের অবম অবস্থাই উহার সাম্যাবস্থা।

সাম্যাবস্থার সর্ত, যে কোন কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে

যান্ত্রিক তন্ত্রে $\delta E_p = 0$

এবং তাপগতীয় তন্ত্রে $\delta F_{V,T} = 0$

এই কারণে হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষককে অনেক সময় হেল্‌মহোৎজ বিভব অথবা স্থির আয়তনে তাপগতীয় বিভব (thermodynamic potential at constant volume) বলা হয়। স্থির আয়তন ও উষ্ণতার রাসায়নিক বিক্রিয়ায় এই অপেক্ষকটির একটি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা থাকে।

মূল সমীকরণকে পুনর্বিন্যাস করিয়া লেখা যায়,

$$U = F + TS$$

তন্ত্রের মোট আন্তর-শক্তি U, ইহার একটি অংশ হইল উহার মুক্ত শক্তি। এই মুক্ত শক্তির বিনিময়ে তন্ত্র কার্য করে। আন্তর-শক্তির অন্য একটি অংশ $TS = U - F$-কে তন্ত্রের লীন শক্তি বা আবদ্ধ শক্তি (latent energy) বলা যায়। এই শক্তি কখনই কার্যে রূপান্তরিত হইবে না।

আন্তর-শক্তি = মুক্ত শক্তি + লীন শক্তি

সাধারণভাবে রাসায়নিক তন্ত্রের যে কোন উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে

$$dF = dU - TdS - SdT$$
$$= -PdV - SdT \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}11)$$

মুক্ত শক্তি F-কে যে কোন দুইটি চলের অপেক্ষক হিসাবে চিন্তা করা যাইতে পারে। ধরা যাক, উষ্ণতা এবং আয়তন তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল,

$$F = F(T, V)$$

$$\therefore \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \qquad (8{\cdot}12)$$

সমীকরণ (8·11) ও (8·12)-কে তুলনা করিলে

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P \text{ এবং } -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S$$

স্থির আয়তনে উষ্ণতার সহিত মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের হারকে আমরা তন্ত্রের এনট্রপি বলিব। লক্ষ্য করা যায় যে, ইহা এনট্রপির একটি ভৌত সংজ্ঞা (physical definition)।

8·4. গিব্‌স অপেক্ষক (Gibbs function) :

গিব্‌স অপেক্ষকের সংজ্ঞা দেওয়া হইয়াছে

$$G = H - TS \quad \text{অথবা,} \quad G = U + PV - TS$$

$F = U - TS$, সেই কারণে

$$G = F + PV$$

আবার মূল সমীকরণকে পুনর্বিন্যাস করিয়া লেখা যায়

$$H = G + TS$$

অর্থাৎ এনথ্যাল্‌পি = গিব্‌স অপেক্ষক + লীন শক্তি

স্থির চাপ ও উষ্ণতায় তন্ত্রের উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে

$$(dG)_{P,T} = dU + PdV - TdS$$
$$= PdV - \delta W$$

এই ধরনের কোন পরিবর্তন নির্দিষ্ট পরিমাণে হইলে

$$-\Delta G_{P,T} = \Delta W - P\Delta V = \Delta W' \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}13)$$

তন্ত্রের আয়তন পরিবর্তনের সময় যে পরিমাণে বহিঃকার্য (external work) সম্পন্ন হয় তাহার পরিমাপ $P\Delta V$ এবং সেই কারণে $\Delta W'$কে আন্তর-কার্য [আয়তন পরিবর্তনের বাহ্যিক কার্য ব্যতীত অন্য সকল প্রকার কার্য] বলা যায়। স্থির চাপ ও উষ্ণতার উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে গিব্‌স অপেক্ষকের বিনিময়ে বাহ্যিক কার্য ব্যতীত অন্য সকল প্রকার কার্য বা আন্তর-কার্য সম্পন্ন হইয়া থাকে। এই হিসাবে, স্থিরচাপ ও উষ্ণতার উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে গিব্‌স অপেক্ষকের ভূমিকা যান্ত্রিক তন্ত্রে স্থিতিশক্তির সহিত তুলনা করা চলে। উল্লেখ করা যায় যে, কোন বস্তুর স্থিতিশক্তির অবম মান হইবে উহার সাম্যাবস্থা। আমরা দেখিয়াছি তাপগতীয় তন্ত্রে নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় গিব্‌স অপেক্ষকের সর্বনিম্ন বা অবম মানের অবস্থাই তন্ত্রের সাম্যাবস্থা। সাম্যাবস্থার সর্ত হইবে, কোন কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে

যান্ত্রিক তন্ত্রে $\delta E_p = 0$

এবং তাপগতীয় তন্ত্রে $\delta G_{P,T} = 0$

এই কারণে অনেক সময়ে গিব্‌স অপেক্ষককে গিব্‌সের বিভব বা সাধারণভাবে স্থির চাপে তাপগতীয় বিভব (thermodynamic potential at constant pressure) বলা হয়। স্থির চাপ ও উষ্ণতার রাসায়নিক পরিবর্তন সম্পর্কিত আলোচনায় আমরা এই অপেক্ষকটির সাহায্য লইব।

সাধারণভাবে তন্ত্রের অণু-পরিবর্তনে

$$dG = dH - TdS - SdT$$

কিন্তু $dH = TdS + VdP$ [সমীকরণ (8·4b)]

অতএব $$dG = VdP - SdT \quad \cdots \quad (8{\cdot}14)$$

স্থির চাপ ও উষ্ণতার উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে $dG = 0$, অর্থাৎ এই প্রকার পরিবর্তনে গিব্‌স অপেক্ষকের কোন পরিবর্তন হয় না। বাষ্পীভবন, গলন, ঊর্ধ্বপাতন (sublimation) ইত্যাদি দশান্তর প্রক্রিয়ায় চাপ ও উষ্ণতা স্থির থাকে। এই সময়ে তন্ত্রের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হইয়াছে অনুমান করা যাইতে পারে। নির্দিষ্ট ভরের জন্য কঠিন, তরল ও বাষ্পীয় অবস্থায় গিব্‌স অপেক্ষক যথাক্রমে G_s, G_l ও G_v ধরিলে গলনে $G_s = G_l$, বাষ্পীভবনে $G_s = G_v$, ও ঊর্ধ্বপাতনে $G_s = G_v$ হইবে। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যায় যে গিব্‌স অপেক্ষক তন্ত্রের ব্যাপক ধর্ম—ইহা তন্ত্রের ভরের উপর নির্ভর করে।

চাপ P ও উষ্ণতা T-কে তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল মনে করিলে

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \quad \cdots \quad (8\cdot15)$$

সমীকরণ (8·14) ও (8·15)-কে তুলনা করিলে লেখা যায়

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ এবং } -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S$$

অর্থাৎ স্থির চাপে উষ্ণতার সহিত গিব্‌স অপেক্ষকের পরিবর্তনের হারকে তন্ত্রের এনট্রপি বলা যায়। হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষকের মত গিব্‌স অপেক্ষকও এনট্রপির ভৌত সংজ্ঞা দেয়।

8·5. গিব্‌স-হেল্‌মহোৎজের সমীকরণ (Gibbs-Helmholtz equation) :

সংজ্ঞা অনুসারে $F = U - TS$ এবং $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

সমীকরণ-দুইটিকে একত্র করিয়া লিখিলে

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \cdots \quad (8\cdot16)$$

অনুরূপভাবে $G = H - TS$ এবং $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

সমীকরণ-দুইটিকে একত্র করিয়া লিখিলে

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \cdots \quad (8\cdot17)$$

সমীকরণ (8·16) এবং (8·17) উভয়কেই গিব্‌স-হেল্‌মহোৎজের সমীকরণ বলা হয়। রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পর্কিত আলোচনায় ঐ সমীকরণ-দুইটির ভূমিকা বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ।

8·6. ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ (Maxwell's relation) :

তাপগতিতত্ত্বের প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রকে একত্রিত করিয়া আমরা লিখিতে পারি

$$TdS = dU + PdV \quad \cdots \quad (8\cdot18)$$

উৎক্রমনীয় তাপগতিতত্ত্বের ইহাই মূল সমীকরণ। এই সমীকরণ হইতে এই বিদ্যার সমস্ত সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়। তাপগতীয় তন্ত্রের উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে এই সমীকরণ প্রযোজ্য হইবে। তাপগতিতত্ত্বের বিভিন্ন আলোচনায় এই সমীকরণটি প্রয়োগ করিবার সময় $(\partial S/\partial P)_V$ $(\partial S/\partial V)_P$, $(\partial S/\partial P)_T$ এবং $(\partial S/\partial V)_T$ ইত্যাদি আংশিক অবকল গুণাংক (partial differential coefficient) আসিয়া থাকে। ইহারা কেহই মাপনযোগ্য রাশি নয় বলিয়া ইহাদের উপস্থিতিতে সমীকরণ হইতে কোন সিদ্ধান্ত গ্রহণ করা সম্ভব হয় না। সেই কারণে এই আংশিক অবকল গুণাংকগুলিকে মাপনযোগ্য রাশির সাহায্যে প্রকাশ করিতে হইবে। যে চারিটি সমীকরণের সাহায্যে ইহা সম্ভব, সেগুলিকে ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ বলা হয়। উল্লেখ করা যায়, $(\partial S/\partial T)_P$ এবং $(\partial S/\partial T)_V$ সরাসরি C_p ও C_v-এর সহিত যুক্ত। সেই কারণে ইহাদের উপস্থিতিতে সমীকরণকে ব্যাখ্যা করিতে কোন অসুবিধা হইবে না। ইহাদের অন্য কোন মাপনযোগ্য রাশির সাহায্যে প্রকাশ করিবার প্রয়োজন নাই।

এই সমীকরণগুলি প্রমাণ করিতে ম্যাক্সওয়েল যে গাণিতিক পদ্ধতি প্রয়োগ করেন তাহা দ্বিতীয় পরিচ্ছেদে বিশেষভাবে আলোচনা করা হইয়াছে। মনে করি Z, M ও N প্রত্যেকেই চল x ও y-এর অপেক্ষক এবং

$$dZ = \mathrm{M}dx + \mathrm{N}dy$$

এক্ষেত্রে dZ একটি সম্পূর্ণ অবকল বলিয়া $(\partial \mathrm{M}/\partial y)x = (\partial \mathrm{N}/\partial x)y$

পূর্বেই বলা হইয়াছে যে, কোন রাসায়নিক তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল হইবে P, V, T-এর মধ্যে যে-কোন দুইটি। তন্ত্রের নিরপেক্ষ চলের তাপগতীয় অপেক্ষক হইবে উহার—

(i) আন্তর-শক্তি U ও এনট্রপি S

(ii) এনথ্যালপি $H = U + PV$

(iii) হেলমহোৎজ অপেক্ষক $F = U - TS$

এবং (iv) গিব্‌স অপেক্ষক $G = H - TS$

তন্ত্রের অবস্থার অণু-পরিবর্তনে অপেক্ষকগুলির প্রত্যেকটির পরিবর্তন হইবে একটি করিয়া সম্পূর্ণ অবকল। মনে করি, তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল, উহার চাপ P ও উষ্ণতা T।

$$\therefore \quad U = U(P,T) \text{ এবং } S = S(P,T)$$

একণে $S = S(P,T)$ এই সমীকরণ হইতে P-কে T ও S-এর অপেক্ষক হিসাবে লেখা যায়। পরে $U = U(P,T)$ সমীকরণে P-এর ঐ মান বসাইলে আন্তর-শক্তি U হইবে এনট্রপি S ও উষ্ণতা T-এর অপেক্ষক —অর্থাৎ, $U = U(S,T)$।

অনুরূপভাবে P, V, T, U, S, H, F ও G এই আটটির মধ্যে যে-কোন একটিকে অন্য যে-কোন দুইটির অপেক্ষক হিসাবে লেখা যাইতে পারে। কোন রাসায়নিক তন্ত্রের উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে—

1. আন্তর-শক্তির পরিবর্তন হইবে

$$dU = \delta Q - PdV$$
$$= TdS - PdV \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}19a)$$

U, T ও P-কে এনট্রপি S ও আয়তন V-এর অপেক্ষক বলা হইয়াছে।

2. এনথ্যালপির পরিবর্তন হইবে

$$dH = dU + PdV + VdP$$
$$= TdS + VdP \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}19b)$$

এখানে H, T ও V প্রত্যেকেই নিরপেক্ষ চল S ও P-এর অপেক্ষক হইবে।

3. মুক্ত শক্তি বা হেলমহোৎজ অপেক্ষকের পরিবর্তন

$$dF = dU - TdS - SdT$$
$$= -PdV - SdT \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}19c)$$

এখানে নিরপেক্ষ চল আয়তন V ও উষ্ণতা T—অর্থাৎ, F, P ও S প্রত্যেকেই V ও T-এর অপেক্ষক।

4. গিব্‌স অপেক্ষকের পরিবর্তন

$$dG = dH - TdS - SdT$$
$$= VdP - SdT \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}19d)$$

G, V ও S প্রত্যেকেই নিরপেক্ষ চল P ও T-এর অপেক্ষক।

যেহেতু dU, dH, dF ও dG প্রত্যেকেই সম্পূর্ণ অবকল এবং

ইহাদের পাফিয়ান হিসাবে লেখা হইয়াছে, সেই কারণে উপরের চারিটি সমীকরণ হইতে নিম্নলিখিত সিদ্ধান্তে পৌঁছানো যায়,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \cdots \quad (8{\cdot}20a)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad \cdots \quad (8{\cdot}20b)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \cdots \quad (8{\cdot}20c)$$

এবং

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \cdots \quad (8{\cdot}20d)$$

উপরের সমীকরণ-চারিটিকে ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ বলা হয়। এই সমীকরণগুলি তন্ত্রের কোন বিশেষ পরিবর্তন সম্পর্কে কোন নির্দেশ দেয় না। ইহারা কেবলমাত্র সাম্যাবস্থায় সাধারণভাবে তন্ত্র সম্পর্কে গ্রহণযোগ্য কয়েকটি সিদ্ধান্তকে প্রকাশ করে। এই সমীকরণগুলিতে কোন বিশেষ পদার্থের ধারণা করা হয় নাই। তাই যে-কোন পদার্থ যে-কোন অবস্থাতেই ইহাদের অনুবর্তী হইবে। সমীকরণগুলি হইতে সরাসরি কোন সিদ্ধান্ত গ্রহণ করা অনেক ক্ষেত্রেই সম্ভব হয় না। কিন্তু সামান্য পরিবর্তন করিয়া সমীকরণগুলিকে অনেক ক্ষেত্রেই বাস্তব প্রয়োজনে ব্যবহার করা যাইতে পারে। যেমন, ম্যাক্সওয়েলের চতুর্থ সমীকরণটিকে T-দ্বারা উভয় পার্শ্বে গুণ করিবার পর

$$\left(\frac{\delta Q(R)}{dP}\right)_T = -\ T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

অথবা অণু-পরিবর্তনের জন্য

$$\Big(\delta Q(R)\Big)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (dP)_T \quad \cdots \quad (8{\cdot}21)$$

স্থির উষ্ণতায় উৎক্রমনীয় সংনমনে তন্ত্র যে তাপ-বিনিময় করে উপরের সমীকরণের সাহায্যে তাহা হিসাব করা যায়। যে-সকল তন্ত্রে $(\partial V/\partial T)_P$ ধনাত্মক রাশি তাহাদের ক্ষেত্রে উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ সংনমনে δQ ঋণাত্মক রাশি হইবে —অর্থাৎ সংনমনের পর উষ্ণতা স্থির রাখিতে ঐ সকল তন্ত্র তাপ বর্জন করিবে। আমরা জানি জলের ক্ষেত্রে 4°C অপেক্ষা কম উষ্ণতায় $(\partial V/\partial T)_P$ ঋণাত্মক রাশি। সেই ক্ষেত্রে সমোষ্ণ সংনমনে তন্ত্র তাপ গ্রহণ করিবে।

অনুরূপভাবে সমীকরণ (8·20b)-কে উভয় পার্শ্বে 1/T-দ্বারা গুণ করিলে

$$\left(\frac{\partial V}{\delta Q}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

অতএব, $$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

অথবা অণু-পরিবর্তনে

$$(dT)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P (dP)_S \quad \cdots \quad (8\cdot22)$$

উপরের সমীকরণ হইতে রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণে অথবা সংনমনে তন্ত্রের উষ্ণতার তারতম্য হিসাব করা যায়। গ্যাসের ক্ষেত্রে $(\partial V/\partial T)_P$ ধনাত্মক রাশি, সেই কারণে রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সংনমনে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইয়া থাকে এবং প্রসারণে উষ্ণতা হ্রাস পায়। 4°C অপেক্ষা কম উষ্ণতায় জলের জন্য $(\partial V/\partial T)_P$ ঋণাত্মক রাশি এবং সেই কারণে রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সংনমনে ঐ অবস্থায় জলের উষ্ণতা হ্রাস পায় এবং প্রসারণে উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। এই সিদ্ধান্তটিকে সহজ বিচারে ব্যাখ্যা করা যায় না। রুদ্ধতাপ সংনমনকালে তন্ত্রের উপর যে কার্য করা হইবে তাহার একটি অংশ উপাদান কণাগুলির গতিশক্তি বা আন্তর-গতিশক্তি (internal kinetic energy) বৃদ্ধি করিতে ব্যয় হইবার কথা। ইহার ফলে জলের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাওয়া উচিত। রুদ্ধতাপ সংনমনে,

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = -\delta W > 0 \quad \cdots \quad (8\cdot23)$$

$C_v dT$ পদটি আন্তর-গতিশক্তির পরিবর্তন এবং $(\partial U/\partial V)_T dV$ আয়তন পরিবর্তনের কারণে আন্তর-স্থিতিশক্তির পরিবর্তনকে বুঝায়। dT ঋণাত্মক রাশি হইলে দ্বিতীয় পদটি অবশ্যই ধনাত্মক রাশি হইবে এবং $(\partial U/\partial V)_T dV$ সেক্ষেত্রে $C_v dT$-র চেয়ে বেশী হইবে। বাহির হইতে তন্ত্রের উপর যে কার্য করা হইবে এক্ষেত্রে আন্তর-স্থিতিশক্তির (internal potential energy) পরিবর্তন তাহার চেয়ে বেশী। ইহা কিভাবে সম্ভব? এজন্য আন্তর-গতিশক্তির একটি অংশ ব্যয় হইবে এবং এই কারণেই উষ্ণতা হ্রাস পাইবে।

8·7. T-dS সমীকরণ (T-dS equation):

সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তন্ত্র যে তাপ-বিনিময় করে সমীকরণ (8·21)-এর সাহায্যে তাহা হিসাব করা সম্ভব। সাধারণভাবে সাম্যাবস্থা

পরিবর্তনে তন্ত্রের চাপ, উষ্ণতা ও আয়তনের পরিবর্তন ঘটে। ইহাদের মধ্যে যে-কোন দুইটি চলের পরিবর্তন জানা গেলে ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে এই পরিবর্তনে তন্ত্র যে তাপ-বিনিময় করে, তাহা জানা যাইতে পারে। এই সমীকরণগুলিকে T-dS সমীকরণ বলা হয়।

(*a*) **প্রথম T-dS সমীকরণ**—রাসায়নিক তন্ত্রের এন্ট্রপিকে উহার নিরপেক্ষ চল T ও V-এর অপেক্ষক মনে করা যাইতে পারে।

অর্থাৎ, $$S=S(T,V)$$

এবং তন্ত্রের অণু-পরিবর্তনে $$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

উপরের সমীকরণকে উভয় পার্শ্বে T দ্বারা গুণ করিলে উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে যে তাপ-বিনিময় হইবে তাহার হিসাব পাওয়া যায়।

$$TdS=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$=C_v dT+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad \cdots \quad (8{\cdot}24)$$

যেহেতু $T(\partial S/\partial T)_V=C_v$ এবং ম্যাক্সওয়েলের তৃতীয় সমীকরণ অনুসারে $(\partial S/\partial V)_T=(\partial P/\partial T)_V$। উপরের সমীকরণটিকে সরাসরি তন্ত্রের মাপনযোগ্য ধর্মের সাহায্যে লেখা যাইতে পারে। তন্ত্রের আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক β ও সমোষ্ণ সংনম্যতা k_T-র মধ্যে সম্পর্ক হইতেছে

$$\frac{\beta}{k_T}=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

অতএব সমীকরণ (8·24)-কে অন্য ভাবে লেখা যায়

$$\delta Q(R)=TdS=C_v dT+\frac{T\beta}{k_T}dV \quad \cdots \quad (8{\cdot}25)$$

সমীকরণ (8·24) ও (8·25)-এর প্রত্যেকটিকেই প্রথম T-dS সমীকরণ বলা হইবে।

(*b*) **দ্বিতীয় T-dS সমীকরণ**—রাসায়নিক তন্ত্রের এন্ট্রপিকে ঐ তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল T ও P-এর অপেক্ষক মনে করিলে,

$$S=S(T,P)$$

তন্ত্রের উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে তাপ-বিনিময়

$$\delta Q(R) = TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$T(\partial S/\partial T)_P = C_p$ এবং $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$

অতএব,

$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}26)$$

অতএব $TdS = C_p dT - \beta VTdP \qquad \cdots \qquad (8{\cdot}27)$

উপরের সমীকরণ-দুইটির প্রত্যেকটিকেই দ্বিতীয় $T\text{-}dS$ সমীকরণ বলা হয়। চাপ বৃদ্ধির পরে উষ্ণতা স্থির রাখিতে তন্ত্রকে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে তাপ-বিনিময় করিতে হইবে এবং উহার পরিমাপ

$$\Delta Q(R) = \int TdS = -T\int V\beta dP$$

কঠিন ও তরল পদার্থের ক্ষেত্রে চাপ-পরিবর্তনে β অথবা V-এর খুবই সামান্য পরিবর্তন হইয়া থাকে। উহাদের ক্ষেত্রে উষ্ণতা স্থির রাখিতে তাপ-বিনিময় হইবে

$$\Delta Q(R) = -T\bar{V}\bar{\beta}\int dP = -T\bar{V}\bar{\beta}(P_f - P_i)$$

$\bar{V}$ ও $\bar{\beta}$ হয় P_i ও P_f-এর মধ্যে V ও β-র গড় মান। $P_f > P_i$ এবং ঐ সঙ্গে β ধনাত্মক রাশি হইলে ΔQ ঋণাত্মক রাশি হইবে—অর্থাৎ তন্ত্র তাপ বর্জন করিবে। স্বাভাবিক পরিবর্তনমাত্রেই এরূপ ঘটিয়া থাকে। একটি ব্যতিক্রম হইতেছে 4°C-এর কম উষ্ণতায় জলের ক্ষেত্রে। এখানে β ঋণাত্মক রাশি, ঐ কারণে চাপ-বৃদ্ধির পরে উষ্ণতা স্থির রাখিতে তন্ত্রকে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে তাপ গ্রহণ করিতে হয়। এই সিদ্ধান্ত পূর্ব অনুচ্ছেদে গৃহীত সিদ্ধান্তের (β ঋণাত্মক রাশি হইলে রুদ্ধতাপ সংনমনে উষ্ণতা হ্রাস ও প্রসারণে উষ্ণতা বৃদ্ধি) সঙ্গে সঙ্গতি-পূর্ণ। প্রকৃতপক্ষে $T\text{-}dS$ সমীকরণগুলি হইতে পৃথক্‌ভাবে নতুন কোন সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায় না—কেবলমাত্র সাম্যাবস্থার উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তাপ-বিনিময় হিসাব করিতে $T\text{-}dS$ সমীকরণগুলিকে সরাসরি কাজে লাগানো যাইতে পারে।

8'8 আন্তর-শক্তির সমীকরণ (Energy equation) :

প্রথম সূত্র অনুসারে রাসায়নিক তন্ত্রের উৎক্রমনীয় অণু-পরিবর্তনে আন্তর-শক্তির পরিবর্তন

$$dU = \delta Q - PdV$$

কিন্তু দ্বিতীয় সূত্র হইতে $\delta Q(R) = TdS$ এবং এই দুইটি সূত্রকে একত্র করিলে

$$dU = TdS - PdV$$

প্রথম $T\text{-}dS$ সমীকরণের সাহায্যে লেখা যায়

$$dU = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV \quad \cdots \quad (8{\cdot}28)$$

T ও V-কে নিরপেক্ষ চল ধরা হইয়াছে। সুতরাং, $U = U(T,V)$

$$\text{এবং } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \cdots \quad (8{\cdot}29)$$

সমীকরণ (8·28) এবং (8·29) হইতে দেখা যায়

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] \quad \cdots \quad (8{\cdot}30)$$

সমীকরণ (8·30)-কে আন্তর-শক্তির সমীকরণ বলা হয়। দেখা গেল যে, অবস্থার সমীকরণটি জানিলে তন্ত্রের আন্তর-শক্তি সম্পর্কে জানা হইবে। কেবলমাত্র প্রথম সূত্রের সাহায্যে কিন্তু ইহা সম্ভব নয়। অবস্থার সমীকরণ জানা সত্ত্বেও কোন তন্ত্রের আন্তর-শক্তি উহার নিরপেক্ষ চলগুলির কি ধরনের অপেক্ষক হইবে বা ইহাদের মধ্যে সম্পর্ক কি, প্রথম সূত্র সে প্রশ্নের মীমাংসা করিতে পারে না। অন্যভাবে বলা যায়, অবস্থার সমীকরণ হইতে তন্ত্র সম্পর্কে জ্ঞাতব্য সমস্ত তথ্য উদ্ধার করিতে প্রথম সূত্র যথোপযুক্ত নয়। কিন্তু দেখা গেল, অবস্থার সমীকরণের মধ্যেই তন্ত্র সম্পর্কে সমস্ত তথ্য নিহিত রহিয়াছে। প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্র মিলিতভাবে অবস্থার সমীকরণ হইতে ঐ প্রয়োজনীয় তথ্য সংগ্রহ করিতে পারে।

আদর্শ গ্যাসের জন্য অবস্থার সমীকরণ $PV = RT$, এবং ঐ সঙ্গে $(\partial U/\partial V)_T = 0$ এই তথ্যটি পরিবেশিত হইলে আদর্শ গ্যাস সম্পর্কে বক্তব্য সম্পূর্ণ হয়। কিন্তু আন্তর-শক্তির সমীকরণটি জানিবার পর এই অতিরিক্ত

তথ্যটি পরিবেশন করিবার প্রয়োজন হয় না। কারণ, সমীকরণ (8·30) হইতে আদর্শ গ্যাসের জন্য

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\left[T\frac{R}{V}-P\right]=0 \qquad (8·31)$$

আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ $PV=RT$-এর মধ্যে $(\partial U/\partial V)_T=0$ এই বক্তব্যটিও নিহিত রহিয়াছে। আদর্শ গ্যাসের আন্তর-শক্তি কেবলমাত্র উহার উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। অর্থাৎ $U=U(T)$—জুলের পরীক্ষায় এই সত্য প্রমাণিত হইয়াছে।

ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের 1 গ্রাম-অণুর জন্য

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \text{ এবং } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P$$

$$=\frac{RT}{V-b}-P$$

$$=\frac{RT}{V-b}-\frac{RT}{V-b}+\frac{a}{V^2}=\frac{a}{V^2}$$

ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাস সম্পর্কে একটি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্ত হইতেছে

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{a}{V^2} \qquad \cdots \qquad (8·32)$$

$$\therefore \quad dU=C_v dT+\frac{a}{V^2}\,dV \qquad \cdots \qquad (8·33a)$$

$$\text{অথবা } U=\int C_v dT-\frac{a}{V}+U_0 \qquad \cdots \qquad (8·33b)$$

ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের আন্তর-শক্তি যে আয়তন ও উষ্ণতা দুইয়ের-ই উপর নির্ভর করে, প্রথম সূত্র হইতে তাহা জানা যায় না। স্থির উষ্ণতায় আয়তন-বৃদ্ধিতে ঐ জাতীয় গ্যাসের আন্তর-শক্তি বৃদ্ধি পায়। গ্যাসের আন্তর-শক্তি সম্পর্কে এই তথ্য সংগ্রহ করিতে কোন পরীক্ষার সাহায্য লইতে হইবে না—অবস্থার সমীকরণ হইতেই ইহা জানিতে পারিব।

লক্ষ্য করা যায়, তন্ত্রের জন্য $(\partial U/\partial V)_T$ জানিতে পারিলে $(\partial U/\partial P)_T$-ও জানা যায়, কারণ

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$= \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right]$$

$$= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \cdots \quad (8{\cdot}34)$$

সমীকরণ (8·26) হইতে সরাসরি এই একই সিদ্ধান্তে পৌঁছানো যায়।

প্রশ্নমালা

1. এন্‌থ্যাল্‌পি বা মোট তাপ বলিতে কি বুঝ ?
দেখাও যে,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ এবং } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

মোলিয়ার-চিত্রের অর্থ কি ?

2. হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক ও গিব্‌স অপেক্ষকের সংজ্ঞা দাও। ইহাদের যথাক্রমে স্থির আয়তনে ও স্থির চাপে তাপগতীয় বিভব বলিবার সপক্ষে যুক্তি দাও।

প্রমাণ কর যে, কোন পরিবর্তনে উষ্ণতা ও চাপ স্থির থাকিলে

$$dG = 0$$

3. দেখাও যে, আদর্শ গ্যাসের জন্য আপেক্ষিক হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক ও আপেক্ষিক গিব্‌স অপেক্ষক যথাক্রমে,

$$f = \int_{T_0}^{T} c_v dT - T \int_{T_0}^{T} c_v \frac{dT}{T} - RT\, ln.\frac{v}{v_0} - s_0 T + u_0$$

এবং
$$g = \int_{T_0}^{T} c_p dT - T \int_{T_0}^{T} c_p \frac{dT}{T} + RT\, ln.\frac{P}{P_0} - s_0 T + u_0 + RT_0$$

s_0 ও u_0 যথাক্রমে (P_0, v_0, T_0) অবস্থায় আপেক্ষিক এনট্রপি ও আন্তর-শক্তিকে নির্দেশ করে।

4. (a) এক গ্রাম জল প্রমাণ চাপে বাষ্পে রূপান্তরিত হইল এবং ঐ সময়ে উহার আয়তন 1671 cc.। প্রমাণ চাপে জলের স্ফুটনাঙ্ক 100°C এবং ঐ সময়ে বাষ্পীভবনের লীন তাপ 539 cal/gm।

এই পরিবর্তনের ফলে আন্তর-শক্তির পরিবর্তন ΔU, এনট্রপির পরিবর্তন ΔS, এনথ্যালপির পরিবর্তন ΔH এবং গিব্‌স অপেক্ষকের পরিবর্তন ΔG হিসাব কর।

(b) কোন আদর্শ গ্যাসের 1 গ্রাম-অণুকে 0°C হইতে 100°C পর্যন্ত উত্তপ্ত করা হইল। নিম্নবর্ণিত দুইটি ক্ষেত্রে F ও G-এর পরিবর্তন হিসাব কর—

(i) উহার আয়তন 1 litre-এ স্থির রহিল,

(ii) উহার চাপ 1 atmosphere-এ স্থির রহিল

5. ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ-চারিটিকে প্রমাণ কর এবং উহাদের তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর।

6. ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণগুলির প্রয়োজনীয়তা কি? সমীকরণ-চারিটিকে প্রমাণ কর। এই সমীকরণগুলি কোন বিশেষ পরিবর্তন নির্দেশ করে কি?

7. প্রমাণ কর,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

উপরের এই সমীকরণ হইতে দেখাও যে, 4°C উষ্ণতার কমে সংনমনের সময় জল পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে তাপ গ্রহণ করিলে তবেই উহার উষ্ণতা স্থির থাকিবে।

8. প্রথমে প্রয়োজনীয় ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণটিকে প্রমাণ করিয়া রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সংনমনে উষ্ণতার পরিবর্তন হিসাব কর।

4°C উষ্ণতার কমে রুদ্ধতাপীয় সংনমনে জলের উষ্ণতা হ্রাস পায় এবং ঐ সময়ে প্রসারণে জলের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়—ইহাকে কি ভাবে ব্যাখ্যা করিবে?

9. দেখাও যে, তন্ত্রের উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সময়

$$\delta Q(R) = C_v dT + \frac{\beta T}{k_T} dV$$

$$= C_p dT - V\beta T dP$$

$$= \frac{C_v k_T}{\beta} dP + \frac{C_p}{\beta V} dV$$

10. স্থির উষ্ণতায় উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে 1 গ্রাম-অণু ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের আয়তন V_i হইতে V_f-এ পরিবর্তিত হইল। কি পরিমাণ তাপ গৃহীত অথবা নিক্ষিপ্ত হইবে ?

11. (*a*) উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে 1 গ্রাম-অণু পারদের (উষ্ণতা 0°C) উপর চাপ শূন্য (zero) হইতে 1000 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার পর্যন্ত বৃদ্ধি করা হইল। কি পরিমাণ তাপ গ্রহণ অথবা বর্জন করিলে উহার উষ্ণতা স্থির থাকিবে ? ইহার ফলে উহার আন্তর-শক্তির কি পরিবর্তন হইবে ?

$$1 \text{ অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার} = 1{\cdot}013 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2$$

উল্লিখিত সীমার মধ্যে, গড় আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক $(\bar{\beta}) = 17{\cdot}8 \times 10^{-5}/°C$

এক গ্রাম-অণু পারদের গড় আয়তন $(\bar{V}) = 14{\cdot}7$ cc/mole

এবং স্থির উষ্ণতায় আয়তন সংনম্যতার গড়

$$(\bar{k}_T) = 3{\cdot}84 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

(*b*) রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রক্রিয়ায় 0°C উষ্ণতায় 1 গ্রাম-অণু পারদের উপর চাপ শূন্য (zero) হইতে 1000 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার বৃদ্ধি করা হইল। ইহার ফলে উহার উষ্ণতার কি পরিবর্তন হইবে ?

স্থির চাপে আণব তাপগ্রাহিতার গড় $(\bar{C}_p) = 6{\cdot}69$ cal/mole/°C। অন্যান্য উপাত্ত (data) উপরের প্রশ্ন হইতে সংগ্রহ কর।

12. একটি তামার টুকরার উষ্ণতা 0°C। স্থির উষ্ণতায় উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে ইহার উপর চাপ 1 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার হইতে বৃদ্ধি করিয়া 1000 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার করা হইল। এই পরিবর্তনের সময় আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক

β, আয়তন সংনম্যতা k_T এবং ঘনত্ব ρ প্রত্যেকেই স্থির থাকে বলিয়া অনুমান করা যায় ; এবং ইহাদের মান,

$$\beta = 5 \times 10^{-5}/°C$$
$$k_T = 8 \times 10^{-11}\ (\text{dynes/cm}^2)^{-1}$$
$$\rho = 8{\cdot}9\ \text{gm/cc}$$

এই ক্ষেত্রে,

(a) তামার প্রতি কিলোগ্রামের উপর কি পরিমাণ কার্য করা হইবে ?

(b) উষ্ণতা স্থির রাখিবার প্রয়োজনে উহা কি পরিমাণে তাপ বর্জন করিবে ?

(c) সম্পাদিত কার্যের তুলনায় বর্জিত তাপ বেশী, এই ঘটনাটিকে কি ভাবে ব্যাখ্যা করিবে ?

(d) চাপের ঐ পরিবর্তন রুদ্ধতাপীয় উপায়ে সম্ভব হইলে উষ্ণতার কি তারতম্য হইবে ?

13. প্রমাণ কর যে,

(a) $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_r - P$$
$$= -TB\beta - P$$

সমীকরণটির তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর।

(b) দেখাও যে, ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$

ঐ গ্যাসের আন্তর-শক্তিকে T ও V-এর অপেক্ষক হিসাবে প্রকাশ কর। আদর্শ-গ্যাস ও ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের প্রকৃতিগত পার্থক্য কি ?

14. গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ

$$P = \frac{RT}{V-b}\ . e^{\frac{-a}{RTV}}$$

দেখাও যে, $(\partial U/\partial V)_T = \frac{aP}{RTV}$

প্রয়োজনীয় সমীকরণটিকে প্রমাণ করিয়া লও।

15. প্রমাণ কর,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

16. প্রমাণ কর,

(a) $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_V$

(b) $H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P$

(c) $C_v = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$

(d) $C_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$

(e) তাপগতীয় অপেক্ষক Z-এর সংজ্ঞা দেওয়া হইল,

$Z = F + PV$—এখানে F হয় হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক।

প্রমাণ কর যে,

$$Z = H + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$$

নবম পরিচ্ছেদ

তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োগ

(Application of Thermodynamics)

9·1. বিশুদ্ধ সমসত্ত্ব তন্ত্রে তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োগ (Application of thermodynamics to pure homogeneous system) :

(*a*) **স্থির চাপে তাপগ্রাহিতা** (Thermal capacity at constant pressure)—স্থির চাপে তন্ত্রের তাপগ্রাহিতা

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{dT}\right)_P$$

এনট্রপিকে নিরপেক্ষ চল T ও P-এর অপেক্ষক ধরিলে $S = S(T,P)$

$$\text{এবং}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -1$$

$$\text{অথবা}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$C_p = -T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

ম্যাক্সওয়েলের চতুর্থ সমীকরণ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{অতএব}\quad C_p = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}1)$$

(*b*) **স্থির আয়তনে তাপগ্রাহিতা** (Thermal capacity at constant volume)—স্থির আয়তনে তন্ত্রের তাপগ্রাহিতা

$$, = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

তন্ত্রের এনট্রপি উহার নিরপেক্ষ চল T ও V-এর অপেক্ষক হইলে $S = S(T, V)$

$$\text{এবং}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = -1$$

$$\text{অথবা}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

ম্যাক্সওয়েলের তৃতীয় সমীকরণ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{অতএব}\quad C_v = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \qquad \cdots \qquad (9\cdot2)$$

(c) স্থির চাপে তাপগ্রাহিতা ও স্থির আয়তনে তাপগ্রাহিতার অন্তর (Difference between C_p and C_v)—আয়তন ও উষ্ণতা তন্ত্রের নিরপেক্ষ চল মনে করিলে $S = S(T, V)$

তন্ত্রের সাম্যাবস্থার অণু-পরিবর্তনে

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\therefore\quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \cdots \qquad (9\cdot3)$$

$$\text{এবং}\quad C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad \cdots \qquad (9\cdot4)$$

$$\text{অতএব}\quad C_p - C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \cdots \qquad (9\cdot5)$$

$$= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \cdots \qquad (9\cdot6)$$

$$\text{কারণ,}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

কিন্তু $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

সুতরাং $$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \qquad (9.7)$$

যেহেতু $(\partial P/\partial V)_T$ সকল ক্ষেত্রেই ঋণাত্মক রাশি এবং $(\partial V/\partial T)_P^2$ ধনাত্মক রাশি সেই কারণে বলা যায় C_p সকল সময়ে C_v অপেক্ষা বড়। উষ্ণতা কমিতে থাকিলে C_p ও C_v-র অন্তর কমিতে থাকে এবং শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন উষ্ণতায় $(T = 0°K)$ C_p ও C_v পরস্পরের সমান। জলের ক্ষেত্রে $4°C$ উষ্ণতায় $(\partial V/\partial T)_P = 0$, ঐ ক্ষেত্রেও $C_p = C_v$।

মাপনযোগ্য অন্যান্য ভৌত রাশির সাহায্যে C_p ও C_v-এর অন্তরফলকে লেখা যাইতে পারে। যেমন, তন্ত্রের আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক ও সংনম্যতা যথাক্রমে

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{ও} \quad k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

সমীকরণ (9·7)-কে পুনর্বিন্যাস করিয়া লেখা যায়

$$C_p - C_v = TV\left[\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\right]\left[-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]$$

$$= \frac{VT\beta^2}{k_T} = \frac{9VT\alpha^2}{k_T} \qquad (9.8)$$

α দৈর্ঘ্য-প্রসারণ-গুণাংক এবং $\beta = 3\alpha$। শেষোক্ত রূপটি কেবলমাত্র সমসত্ত্ব কঠিন বস্তুর ক্ষেত্রে প্রযোজ্য

আদর্শ গ্যাসের জন্য—

$$PV = RT \qquad [\text{এক গ্রাম-অণু}]$$

সুতরাং $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \quad \text{এবং} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

সমীকরণ (9·6)-এ $(\partial P/\partial T)_V$ ও $(\partial V/\partial T)_P$-এর এই মান বসাইলে

$$C_p - C_v = T\frac{R}{V}\frac{R}{P} = R \qquad (9.9)$$

ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য—

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

এক্ষেত্রে $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b}$

এবং $\left[-\frac{2a}{V^3}+\frac{RT}{(V-b)^2}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{V-b}$

$$\therefore\quad C_p-C_v=\frac{\frac{R^2T}{(V-b)^2}}{\frac{RT}{(V-b)^2}-\frac{2a}{V^3}}=\frac{R}{1-\frac{2a}{V^3}\frac{(V-b)^2}{RT}}$$

যেহেতু সাধারণভাবে $b<<V$,

$$C_p-C_v=\frac{R}{1-\frac{2a}{RVT}}\quad\text{(আসন্ন মান)}$$

আবার a একটি ক্ষুদ্র রাশি* বলিয়া হরের (denominator) শেষ পদটি 1-এর তুলনায় সাধারণভাবে খুবই ছোট এবং সেই কারণে,

$$C_p-C_v=R\left(1+\frac{2a}{RVT}\right)=R+\frac{2a}{VT}\qquad\cdots\ (9\cdot10)$$

যখন $T\rightarrow\infty$ এবং $V\rightarrow\infty$ (অথবা $P\rightarrow 0$) তখন দ্বিতীয় পদটি $\rightarrow 0$। অর্থাৎ খুব বেশী উষ্ণতা এবং খুব কম চাপে আদর্শ গ্যাস ও ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের প্রকৃতিগত পার্থক্য কমিয়া আসিবে। অসীম উষ্ণতায় ও শূন্য চাপে ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের প্রকৃতি আদর্শ গ্যাসের অনুরূপ হইবে।

---

* 'a'-একটি বিশুদ্ধ সংখ্যা (pure number) নয়; কাজেই একক পরিবর্তন করিয়া ইচ্ছামত ইহাকে বড় বা ছোট করা যাইতে পারে। আসলে 'a' সম্বলিত পদটির কারণে আদর্শ গ্যাস হইতে বিচ্যুতির পরিমাণ খুব কম হইলে—অর্থাৎ $\frac{a}{V^2}<<P$ হইলে a-কে ক্ষুদ্র বলা হইবে। ইহাকে একক নিরপেক্ষ (independent of unit chosen) বিচারের মাপকাঠি বলা যাইতে পারে। আবার যেহেতু $PV=RT$; কাজেই $a/V^2<<\frac{RT}{V}$ অথবা $\frac{a}{VRT}<<1$.

উদাহরণ। তরল হাইড্রোজেনের জন্য 20·4°K উষ্ণতায় নিম্নলিখিত উপাত্ত (data) দেওয়া আছে ;

$$C_p = 4{\cdot}53 \text{ cal/mole/°C}$$

1 গ্রাম-অণুর আয়তন $= 28{\cdot}2$ cc/mole

আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক $= 1{\cdot}60 \times 10^{-2}/°C$

আয়তন-বিকৃতি-গুণাংক $= 5{\cdot}13 \times 10^{2}$ kgm/cm^2

তরল হাইড্রোজেনের জন্য ঐ উষ্ণতায় C_v কত হইবে ?

সমীকরণ (9·8) হইতে $C_p - C_v = \dfrac{VT\beta^2}{k_T} = VT\beta^2 B_T$

প্রশ্ন অনুসারে $B_T = 5{\cdot}13 \times 10^{2}$ kgm/cm^2

$$= 5{\cdot}13 \times 10^{5} \times 980 \text{ dynes/cm}^2$$

$$\therefore \quad C_p - C_v$$

$$= \frac{28{\cdot}2 \times 20{\cdot}4 \times (1{\cdot}6 \times 10^{-2})^2 \times (5{\cdot}13 \times 10^{5} \times 980)}{4{\cdot}2 \times 10^{7}}$$

$$= 1{\cdot}76 \text{ cal}$$

$$\therefore \quad C_v = (4{\cdot}53 - 1{\cdot}76) \text{ cal}$$

$$= 2{\cdot}77 \text{ cal/mole/°C}$$

(*b*) **সমোষ্ণ সংনম্যতা ও রুদ্ধতাপ সংনম্যতার অনুপাত** (Ratio of isothermal and adiabatic compressibilities)—সমোষ্ণ আয়তন-বিকৃতি-গুণাংক ও সংনম্যতা যথাক্রমে

$$B_T = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \text{এবং} \quad k_T = \frac{1}{B_T} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

রুদ্ধতাপ আয়তন-বিকৃতি-গুণাংক ও সংনম্যতা যথাক্রমে

$$B_S = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \quad \text{এবং} \quad k_S = \frac{1}{B_S} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$$

$$\therefore \quad \frac{k_T}{k_S} = \frac{(\partial V/\partial P)_T}{(\partial V/\partial P)_S} \quad \cdots \quad (9{\cdot}11)$$

P, V, T-এর যে-কোন একটিকে অন্য দুইটির অপেক্ষক বলা যায়।

অর্থাৎ ; $\phi(P, V, T) = 0$ এবং $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$

অথবা $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

তন্ত্রের এনট্রপিকে নিরপেক্ষ চল P ও V-এর অপেক্ষক মনে করিলে

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

সুতরাং সমীকরণ (9·11) হইতে

$$\frac{k_T}{k_S} = \frac{(\partial T/\partial P)_V(\partial V/\partial T)_P}{(\partial S/\partial P)_V(\partial V/\partial S)_P} = \frac{(\partial S/\partial V)_P(\partial V/\partial T)_P}{(\partial S/\partial P)_V(\partial P/\partial T)_V} = \frac{(\partial S/\partial T)_P}{(\partial S/\partial T)_V}$$

উপরের সমীকরণে ডান দিকে হর ও লবকে T-দ্বারা গুণ করিবার পর

$$\frac{k_T}{k_S} = \frac{T(\partial S/\partial T)_P}{T(\partial S/\partial T)_V} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma \qquad \cdots \qquad (9·12)$$

$$\therefore \quad \frac{B_S}{B_T} = \frac{k_T}{k_S} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

(*c*) **রুদ্ধতাপ আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক ও স্থির চাপে আয়তন-প্রসারণ-গুণাংকের অনুপাত** (Ratio of adiabatic to isobaric coefficients of volume expansion)—

সংজ্ঞানুসারে আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$

$$\therefore \quad \frac{\beta_S}{\beta_P} = \frac{\frac{1}{V}(\partial V/\partial T)_S}{\frac{1}{V}(\partial V/\partial T)_P} = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

ম্যাক্সওয়েলের প্রথম সমীকরণ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

$$\therefore \quad \frac{\beta_S}{\beta_P} = \frac{1}{-(\partial P/\partial S)_V(\partial V/\partial T)_P}$$

$$\overline{-(\partial P/\partial T)_V(\partial T/\partial S)_V(\partial V/\partial T)_P}$$

অথবা $\dfrac{\beta_S}{\beta_P} = \dfrac{T(\partial S/\partial T)_V}{-T(\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_P} = \dfrac{C_v}{C_v - C_p}$

[সমীকরণ (9·6)]

$$\therefore \quad \frac{\beta_S}{\beta_P} = \frac{1}{1-\gamma} \qquad \cdots \qquad (9\cdot13)$$

(*f*) **স্থির উষ্ণতায় আয়তনের সহিত C_V-এর পরিবর্তন** (Variation of C_V with volume at constant temperature)—স্থির আয়তনে তাপগ্রাহিতা

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\therefore \quad \left[\frac{\partial}{\partial V}C_v\right]_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

ম্যাক্সওয়েলের তৃতীয় সমীকরণ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\therefore \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

dS-একটি সম্পূর্ণ অবকল

$$\therefore \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

অতএব $$\left[\frac{\partial}{\partial V}C_v\right]_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \qquad (9\cdot14)$$

সমীকরণ (9·14) সাধারণভাবে যে-কোন বিশুদ্ধ তন্ত্রের জন্য প্রযোজ্য।

আদর্শ গ্যাসের জন্য—

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

$$\left[\frac{\partial C_v}{\partial V}\right]_T = 0$$

ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য—

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)\ (V-b)=RT$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V-b} \text{ এবং } \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V=0$$

$$\therefore\quad \left[\frac{\partial C_v}{\partial V}\right]_T=0$$

আদর্শ গ্যাস ও ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য C_v আয়তনের উপর নির্ভর করিবে না—উহা কেবলমাত্র উষ্ণতার উপর নির্ভর করে।

(*g*) **স্থির উষ্ণতায় চাপ পরিবর্তনে C_P-এর পরিবর্তন** (Variation of C_P with pressure at constant temperature)—স্থির চাপে তাপগ্রাহিতা

$$C_p=\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$\therefore\quad \left[\frac{\partial C_p}{\partial P}\right]_T=T\frac{\partial^2 S}{\partial P\partial T}$$

ম্যাক্সওয়েলের চতুর্থ সমীকরণ

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{, সেজন্য ; } \frac{\partial^2 S}{\partial T\partial P}=-\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

dS একটি সম্পূর্ণ অবকল এবং সেই কারণে,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial P\partial T}=\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial P}$$

$$\therefore\ \left[\frac{\partial C_p}{\partial P}\right]_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \qquad \cdots \qquad (9\cdot15)$$

সাধারণভাবে এই সমীকরণটি যে-কোন বিশুদ্ধ সমসত্ত্ব তন্ত্রের জন্য প্রযোজ্য হইবে।

আদর্শ গ্যাসের জন্য—

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P=0 \text{ সুতরাং } \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T=0$$

অর্থাৎ আদর্শ গ্যাসের জন্য C_p কেবলমাত্র উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। স্থির উষ্ণতায় চাপ পরিবর্তন করিলে C_p-এর কোন পরিবর্তন হয় না।

ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য—

এক্ষেত্রে $RT \simeq PV - Pb + \frac{a}{V}$ (a, b উভয়েই অণু রাশি হওয়ায় $\frac{ab}{V^2}$ পদটিকে বর্জন করা হইয়াছে)

স্থির চাপে সাম্যাবস্থার অণু-পরিবর্তনে

$$RdT = PdV - \frac{a}{V^2}dV = \left(P - \frac{a}{V^2}\right)dV$$

সুতরাং $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\left(P - \frac{a}{V^2}\right)}$$

এবং $$\left[\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right]_P = -\frac{R}{\left(P - \frac{a}{V^2}\right)^2} \frac{2a}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

$$= -\frac{2aR^2}{V^3\left(P - \frac{a}{V^2}\right)^3}$$

অথবা $$\left[\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right]_P = \frac{-2aR^2}{P^3V^3\left(1 - \frac{a}{PV^2}\right)^3} \simeq -\frac{2aR^2}{R^3T^3\left(1 - \frac{a}{RTV}\right)^3}$$

a একটি ক্ষুদ্র রাশি এবং সেই কারণে

$$\left(1 - \frac{a}{RTV}\right)^{-3} \simeq \left(1 + \frac{3a}{RTV}\right)$$

ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left[\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right]_P \simeq \frac{2a}{RT^2}\left(1 + \frac{3a}{RTV}\right)$$

অথবা $$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T \simeq \frac{2a}{RT^2} \qquad \cdots \quad (9{\cdot}16)$$

a ক্ষুদ্র রাশি বলিয়া a^2 সমন্বিত পদটিকে বাদ দেওয়া হইয়াছে।

(h) ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের রুদ্ধতাপ প্রসারণ (Adiabatic expansion of a Van-der Waals gas)—প্রথম T-dS সমীকরণ অনুসারে

$$TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

উৎক্রমনীয় রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে $dS = 0$,

$$\therefore\ C_v dT = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের 1 গ্রাম-অণুর জন্য

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b},\ \text{সেই কারণে}\ C_v dT = -\frac{RT}{V-b}dV$$

অথবা $$C_v \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V-b} = 0$$

সমাকলনের সাহায্যে

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = k_1\ (\text{ধ্রুবক}) \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}17a)$$

অবস্থার সমীকরণ হইতে

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\frac{R+C_v}{C_v}} = k_2\ (\text{ধ্রুবক}) \cdots (9{\cdot}17b)$$

$C_p - C_v = R$ লিখিলে আসন্ন সমীকরণ হইবে [সমীকরণ 9·10 দ্রষ্টব্য]

$$T(V-b)^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad (19{\cdot}18a)$$

এবং $$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\gamma} = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}18b)$$

9·2 জুল-টমসনের সচ্ছিদ্র ঢাকনির পরীক্ষা (Joule-Thomson porous plug experiment) :

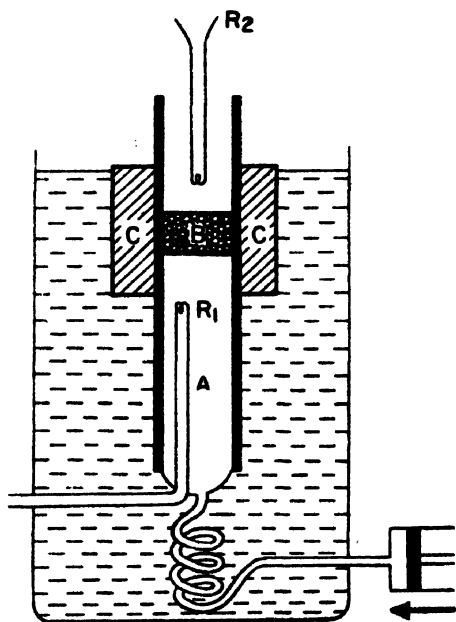
আদর্শ গ্যাসের অণুগুলির পরস্পরের মধ্যে আকর্ষণ বল থাকে না বলিয়া আয়তন-প্রসারণের সময় আণবিক আকর্ষণের বিরুদ্ধে কার্যের প্রয়োজন হয় না।

এই কারণে রুদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণে ঐ জাতীয় গ্যাসের আন্তর-শক্তি অপরিবর্তিত থাকে। আদর্শ গ্যাসের আন্তর-শক্তির সমস্তটুকুই অণুগুলির গতিশক্তি এবং সেই কারণে রুদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণে আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতার কোন তারতম্য হয় না। অন্যভাবে বলা যায় আদর্শ গ্যাসের আন্তর-শক্তি আয়তন নিরপেক্ষ, কিন্তু উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল—অথবা $(\partial U/\partial V)_T = 0$।

জুলের প্রথম দিকের পরীক্ষা হইতে (4·8 অনুচ্ছেদে আলোচিত) উপরোক্ত সিদ্ধান্তগুলি গ্রহণ করা সম্ভব হইয়াছে। বস্তুতঃ কোন গ্যাসই আদর্শ গ্যাসের সর্ত মানিবে না। আপাতদৃষ্টিতে জুলের পরীক্ষার ফলাফল সেই কারণে বিভ্রান্তিকর। আয়তন পরিবর্তনে গ্যাসের উষ্ণতার যে সামান্য পরিবর্তন হয়, পরীক্ষার বন্দোবস্তের ত্রুটির কারণে সেই সামান্য পরিবর্তন ধরা যায় না। পরবর্তীকালে উন্নত ধরনের পরীক্ষার সাহায্যে জুল ও টমসন উচ্চ চাপ হইতে গ্যাস নিম্নচাপে প্রবাহিত হওয়ার দরুন উহার উষ্ণতার কোন তারতম্য হয় কি না তাহা স্থির করেন। ঐ পরীক্ষায় গ্যাসকে পর্যাপ্ত চাপে সংনমিত করিয়া সরু ছিদ্রপথে (সচ্ছিদ্র ঢাকনির মধ্য দিয়া) স্বল্প চাপে ছাড়িয়া দিয়া গ্যাসের উষ্ণতার পরিবর্তন মাপা হয়। এই পরীক্ষাটিকে জুল-টমসনের সুচ্ছিদ্র ঢাকনির পরীক্ষা বলা হয়। পরীক্ষার মূল বন্দোবস্ত (8·2) অনুচ্ছেদে এন্‌থ্যাল্‌পি প্রসঙ্গে আলোচিত হইয়াছে। বাস্তবে জুল-টমসনের সচ্ছিদ্র ঢাকনির পরীক্ষাটি এইরূপ—

উচ্চ চাপে গ্যাসকে প্রথমে তাপ-স্থাপিতে নিমজ্জিত তামার সর্পিল নলের (spiral tube) মধ্যে পাঠানো হইবে। ইচ্ছামত তাপ-স্থাপির উষ্ণতা নিয়ন্ত্রণ করিয়া গ্যাসকে যে-কোন উষ্ণতায় রাখা সম্ভব। সর্পিল নল হইতে বাহির হওয়ার পরে গ্যাস মূল নল A-তে প্রবেশ করে (চিত্র 9·1), এবং উপরের দিকে অগ্রসর হয়। মূল নলের কিছু অংশে দুইটি তারের জালির মধ্যে সিল্ক অথবা তুলা আটকানো আছে (চিত্রে B অংশ)। ইহা সচ্ছিদ্র ঢাকনির কার্য করে। নলের ঐ অংশকে ঘিরিয়া একটি মোটা টিনের নল C রহিয়াছে। দুইটি নলের অন্তর্বর্তী স্থান অ্যাস্‌বেস্টস অথবা অন্য কোন তাপ কু-পরিবাহীর দ্বারা ভর্তি করা হয়। এইভাবে তাপ-স্থাপি হইতে তাপ-পরিবহণ বন্ধ করা হইবে। ঢাকনিকে অতিক্রম করিবার অব্যবহিত পূর্বে ও পরে গ্যাসের উষ্ণতা মাপা হয়। সর্পিল নলের সহিত যুক্ত গেজের (gauge) সাহায্যে গ্যাসের প্রারম্ভিক চাপ P_i মাপা হইবে। অন্তিম অবস্থায় গ্যাসের চাপ P_f বায়ুমণ্ডলের চাপের সমান।

প্রমাণ করা হইয়াছে যে (8·2 অনুচ্ছেদ) এই পরীক্ষার প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থায় গ্যাসের এন্‌থ্যাল্‌পি বা মোট তাপ সমান—অর্থাৎ $H_f = H_i$। মোট তাপের কোন পরিবর্তন না হওয়া সত্ত্বেও এই পরীক্ষায় দেখা যায় উচ্চচাপ অংশ হইতে সচ্ছিদ্র ঢাকনির ভিতর দিয়া নিম্নচাপ অংশে চলিয়া আসার পর গ্যাসের উষ্ণতার পরিবর্তন হইয়াছে। এই পদ্ধতিতে গ্যাসের উষ্ণতা-

চিত্র 9·1

পরিবর্তনকে জুল-টমসনের প্রভাব (Joule-Thomson effect) বলে। স্থির এন্‌থ্যাল্‌পি অবস্থায় চাপের সহিত উষ্ণতা পরিবর্তনের হারকে জুল-টমসনের গুণাংক (Joule-Thomson coefficient) বলা হইবে। জুল-টমসনের গুণাংক $\mu = (\partial T/\partial P)_H$।

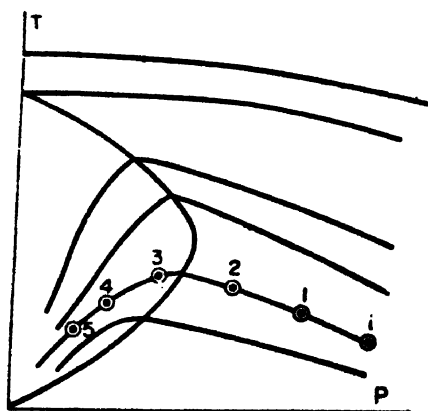
স্বাভাবিক উষ্ণতায় জুল-টমসনের পরীক্ষাতে হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম ব্যতীত অন্যান্য গ্যাস শীতল হয়। কেবলমাত্র ঐ দুইটি গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। বিভিন্ন উষ্ণতায় বিভিন্ন গ্যাস লইয়া পরীক্ষা করিয়া দেখা যায় যে, একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার (একটি গ্যাসের জন্য নির্দিষ্ট কিন্তু বিভিন্ন গ্যাসের জন্য বিভিন্ন) কমে পরীক্ষাটি অনুষ্ঠিত হইলে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পাইবে।

পক্ষান্তরে প্রারম্ভিক উষ্ণতা ঐ উষ্ণতার চেয়ে বেশী হইলে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়, এবং এবং ঐ উষ্ণতাতে পরীক্ষা করিলে গ্যাসের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না। গ্যাসের ঐ উষ্ণতাকে উৎক্রম উষ্ণতা বা বিলোমক উষ্ণতা (inversion temperature) বলা হইবে। জুল-টমসনের পরীক্ষার সিদ্ধান্ত হইবে—

(i) নির্দিষ্ট চাপ এবং উষ্ণতায় (প্রারম্ভিক) কোন গ্যাস শীতল হইবে কি উত্তপ্ত হইবে, তাহা নির্ভর করে গ্যাসের প্রকৃতির উপর।

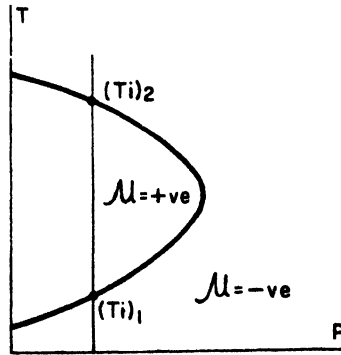
(ii) নির্দিষ্ট প্রারম্ভিক চাপে গ্যাস উত্তপ্ত হইবে কি শীতল হইবে, তাহা নির্ভর করে গ্যাসের উষ্ণতার (প্রারম্ভিক) উপর।

(iii) নির্দিষ্ট উষ্ণতায় গ্যাসের উত্তপ্ত বা শীতল হওয়া নির্ভর করে গ্যাসের (প্রারম্ভিক) চাপের পরে।

মনে করি, গ্যাসের প্রারম্ভিক উষ্ণতা T_i ও চাপ P_i; এবং অন্তিম চাপ P_f। পরীক্ষাতে T_i ও P_i অপরিবর্তিত রাখিয়া P_f-এর পরিবর্তনে T_f-এরও পরিবর্তন হয়। কিন্তু অন্তিম অবস্থাগুলি পৃথক্ হওয়া সত্ত্বেও গ্যাসের এন্‌থ্যাল্‌পি একই হইবে এবং ঐ এন্‌থ্যাল্‌পি হইবে প্রারম্ভিক অবস্থায় গ্যাসের এন্‌থ্যাল্‌পির সমান। $T-P$ লেখটিতে গ্যাসের প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা i-বিন্দু দ্বারা সূচিত

চিত্র 9·2

হইয়াছে (চিত্র 9·2)। আয়তন-প্রসারণের পরবর্তী একই এন্‌থ্যাল্‌পির কয়েকটি অবস্থা 1 হইতে 5 পর্যন্ত সংখ্যার দ্বারা নির্দেশ করা হইয়াছে। প্রকৃতপক্ষে এরূপ অসংখ্য বিন্দু কল্পনা করা যাইতে পারে। এই বিন্দুগুলির সংযোগকারী

রেখাটিকে স্থির এন্‌থ্যাল্‌পি লেখ বা কেবলমাত্র এন্‌থ্যাল্‌পি লেখ (isenthalpic diagram) বলে। গ্যাসের প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থার পরিবর্তন হইলে, যেমন উচ্চ চাপ অংশে গ্যাসের চাপ স্থির রাখিয়া উষ্ণতা পরিবর্তন করিলে এন্‌থ্যাল্‌পি লেখটিও পরিবর্তিত হইবে। চিত্র (9·2)-এ একই গ্যাসের জন্য কয়েকটি এন্‌থ্যাল্‌পি লেখ দেখানো হইয়াছে। এন্‌থ্যাল্‌পি লেখ-র কোন বিন্দুতে স্পর্শকের নতি হইবে ঐ চাপ ও উষ্ণতায় গ্যাসের জুল-টমসন গুণাংক $\mu = (\partial T/\partial P)_H$।

চিত্র হইতে দেখা যায় যে, এন্‌থ্যাল্‌পি লেখ-র উপর একটি করিয়া নির্দিষ্ট বিন্দুতে $\mu = 0$, অর্থাৎ ঐ বিন্দুতে স্পর্শকটি P-অক্ষের সমান্তরাল। $\mu = 0$ বিন্দুর সঞ্চারপথ হইবে একটি অধিবৃত্ত বা parabola। অধিবৃত্তের অন্তঃস্থ বিন্দুতে $\mu > 0$ এবং বহিঃস্থ বিন্দুতে $\mu < 0$ হইবে। এই পরীক্ষাতে $dP = -Ve$ (ঋণাত্মক), কারণ $P_f < P_i$। সুতরাং $\mu = +Ve$ (ধনাত্মক) হওয়ার অর্থ হইল $dT = -Ve$। ঐ অবস্থায় গ্যাস সচ্ছিদ্র ঢাকনির ভিতর দিয়া উচ্চ চাপ হইতে নিম্ন চাপে চালিত হইলে উহার উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। পক্ষান্তরে অধিবৃত্তের বহিঃস্থ বিন্দুতে $\mu = -Ve$ হওয়ার অর্থ হইল জুল-টমসনের পরীক্ষাতে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। কিছুদূর পর্যন্ত P-অক্ষের উপর কোন বিন্দুতে T-অক্ষের সমান্তরাল রেখা অঙ্কন করিলে

চিত্র 9·3

উহা অধিবৃত্তকে দুইটি বিন্দুতে ছেদ করিবে (চিত্র 9·3)। ইহার অর্থ একটি নির্দিষ্ট চাপে দুইটি পৃথক্ উষ্ণতায় $\mu = 0$। অবর উৎক্রম উষ্ণতায় (at lower inversion temperature) μ ঋণাত্মক রাশি হইতে ধনাত্মক রাশির

দিকে অগ্রসর হয়। উষ্ণতা $(T_i)_1$ অপেক্ষা কম হইলে জুল-টমসনের পরীক্ষাতে গ্যাস উত্তপ্ত হইবে এবং উষ্ণতা $(T_i)_1$ অপেক্ষা বেশী হইলে গ্যাস শীতল হইবে। উষ্ণতা $(T_i)_2$-তে (at higher inversion temperature) μ ধনাত্মক রাশি হইতে ঋণাত্মক রাশির দিকে অগ্রসর হইতে থাকে। গ্যাসের উষ্ণতা $(T_i)_1$ ও $(T_i)_2$-এর মধ্যে থাকিলে জুল-টমসনের পরীক্ষায় গ্যাস শীতল হয় এবং উহার বাহিরে গ্যাস উত্তপ্ত হইবে। উৎক্রম উষ্ণতা T_1 ও T_2-তে গ্যাসকে লইয়া পরীক্ষা করিলে উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না। গ্যাসের চাপ বৃদ্ধি পাইতে থাকিলে দুইটি উৎক্রম উষ্ণতার অন্তর কমিতে থাকে। শেষ পর্যন্ত গ্যাসের চাপ একটি প্রান্তিক মান অতিক্রম করিবার পর জুল-টমসনের পরীক্ষাতে গ্যাস সকল সময়ে উত্তপ্ত হইবে। খুব কম উষ্ণতাতে পরীক্ষা না চালানো পর্যন্ত কেবল একটিমাত্র উৎক্রম উষ্ণতা লক্ষ্য করা যায়। হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের ক্ষেত্রে উৎক্রম উষ্ণতা $(T_i)_2$-ও খুব কম বলিয়া [বলা বাহুল্য যে, $(T_i)_1$ আরও কম] স্বাভাবিক উষ্ণতায় ঐ সকল গ্যাস উত্তপ্ত হয়। ঐ গ্যাস-দুইটিকে প্রথমেই উহাদের উৎক্রম উষ্ণতা T_2-এর কমে শীতল করিবার পরে পরীক্ষাটি অনুষ্ঠিত হইলে উহাদের উষ্ণতা হ্রাস পাইবে।

জুল-টমসনের পরীক্ষার ব্যাখ্যা—পূর্বেই প্রমাণ করা হইয়াছে যে, জুল-টমসনের পরীক্ষায় প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থাতে গ্যাসের এন্‌থ্যাল্‌পি একই থাকে—অর্থাৎ $H_f = H_i$। সাধারণভাবে গ্যাসের সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে এন্‌থ্যাল্‌পির পরিবর্তন

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ &= TdS + VdP \qquad \dots \qquad (9{\cdot}19) \end{aligned}$$

গ্যাসের এনট্রপি উহার চাপ ও উষ্ণতার অপেক্ষক মনে করিলে $S = S(T,P)$, এবং সাম্যাবস্থার অণু-পরিবর্তনে

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\therefore \quad TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$= C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad \dots \qquad (9{\cdot}20)$$

[ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে]। সমীকরণ (9·19) ও (9·20)-কে একত্র করিয়া

$$dH = C_p dT \quad \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]dP$$

জুল-টমসনের পরীক্ষায় $dH = 0$, এবং সেই কারণে

$$C_p dT_H = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]dP_H$$

অথবা, $$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \quad \cdots \quad (9·21)$$

আদর্শ গ্যাসের জন্য $[T(\partial V/\partial T)_P - V] = 0$, এই কারণে জুল-টমসনের পরীক্ষাতে আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না। বাস্তবে কোন গ্যাসই আদর্শ গ্যাসের সর্ত পূরণ করে না।

সাম্যাবস্থার অণু-পরিবর্তনে গ্যাসের এন্‌থ্যাল্‌পির পরিবর্তন

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

জুল-টমসনের পরীক্ষাতে $dH = 0$ এবং সেইজন্য

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

অথবা $$\mu = -\frac{1}{C_p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left\{\frac{\partial}{\partial P}\ PV\right\}_T\right] \quad \cdots \quad (9·22)$$

সমীকরণ (8·34)-এর সাহায্যে সমীকরণ (9·21) হইতে সরাসরি (9·22)-এ পৌঁছানো যাইতে পারে। উপরের সমীকরণটিকে অন্যভাবে লেখা যায়

$$\mu = -\frac{1}{C_p}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left\{\frac{\partial}{\partial P}\ PV\right\}_T\right] \quad \cdots \quad (9·23)$$

সমীকরণ (9·22) অথবা (9·23)-এর ডান দিকের প্রথম পদটি জুলের সূত্র হইতে এবং দ্বিতীয় পদটি বয়েলের সূত্র হইতে গ্যাসের বিচ্যুতি নির্দেশ করে। এই দুই সূত্র অনুসারে পদ-দুইটির উভয়েই শূন্য (zero) হইবে। এই কারণে বলা যায় যে, জুল-টমসনের প্রভাব হইতেছে, জুলের সূত্র ও বয়েলের সূত্র হইতে বাস্তব গ্যাসের বিচ্যুতির যৌথ ফল।

বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে $(\partial U/\partial V)_T$ ধনাত্মক রাশি। ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য স্থির উষ্ণতায় $(\partial U/\partial V)_T = \frac{a}{V^2}$, কিন্তু $(\partial V/\partial P)_T$ সকল সময়েই একটি ঋণাত্মক রাশি। অতএব সমীকরণ (9·22)-এর প্রথম পদটি ঋণাত্মক রাশি হইবে। অ্যামাগাটের পরীক্ষা হইতে দেখা যায় যে, গ্যাসের উষ্ণতা, উহার বয়েল-উষ্ণতার কম হইলে চাপ কিছুদূর পর্যন্ত $\left[\frac{\partial}{\partial P}PV\right]_T$ ঋণাত্মক রাশি। এই অবস্থায় μ ধনাত্মক রাশি এবং জুল-টমসনের পরীক্ষাতে গ্যাস শীতল হইবে। গ্যাসের উষ্ণতা, বয়েল-উষ্ণতার বেশী হইলে যে-কোন চাপে এবং বয়েল-উষ্ণতার কমে খুব বেশী চাপে $\left[\frac{\partial}{\partial P}PV\right]_T$ ধনাত্মক রাশি। এবং ঐ দুইটি অবস্থাতে জুল-টমসন পরীক্ষায় গ্যাস

(i) শীতল হইবে যদি, $(\partial U/\partial P)_T > \left[\frac{\partial}{\partial P}PV\right]_T$

এবং (ii) উত্তপ্ত হইবে যদি, $(\partial U/\partial P)_T < \left[\frac{\partial}{\partial P}PV\right]_T$

হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের ক্ষেত্রে বয়েল-উষ্ণতা যথাক্রমে $-167^\circ C$ এবং $-254^\circ C$। বায়ুমণ্ডলের স্বাভাবিক উষ্ণতা ইহাদের বয়েল-উষ্ণতার চেয়ে অনেক বেশী, সেই কারণে ঐ দুইটি গ্যাসের ক্ষেত্রে স্বাভাবিক উষ্ণতায় চাপ যাহাই হউক না কেন $\left[\frac{\partial}{\partial P}PV\right]_T$ ধনাত্মক রাশি। উপরন্তু যেহেতু এই অবস্থায়, $\left[\frac{\partial}{\partial P}PV\right]_T > (\partial U/\partial P)_T$, জুল-টমসনের পরীক্ষাতে উহারা উত্তপ্ত হইয়া থাকে। প্রথমেই এই দুইটি গ্যাসকে শীতল করিয়া উহাদের বয়েল-উষ্ণতা অপেক্ষা কম উষ্ণতায় আনিলে কম চাপে $\left[\frac{\partial}{\partial P}PV\right]_T$ ঋণাত্মক রাশি হইবে এবং সেই সময় জুল-টমসনের পরীক্ষাতে এই সকল গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। নাইট্রোজেন, অক্সিজেন, কার্বন ডাই-অক্সাইড ইত্যাদি গ্যাসের বয়েল-উষ্ণতা স্বাভাবিক উষ্ণতার চেয়ে অনেক বেশী। কম চাপে বায়ুমণ্ডলীয় উষ্ণতায় ইহাদের লইয়া জুল-টমসনের পরীক্ষা করা হইলে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পাইবে।

পরীক্ষার নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় $(\partial U/\partial P)_T = -\left[\frac{\partial}{\partial P}PV\right]_T$ হইলে

$\mu = 0$, এবং ঐ অবস্থাতে গ্যাসের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না। অর্থাৎ জুলের সূত্র ও বয়েলের সূত্র হইতে বাস্তব গ্যাসের বিচ্যুতি সমান ও বিপরীত-মুখী হইলে গ্যাসের উষ্ণতা স্থির থাকে। নির্দিষ্ট চাপে যে উষ্ণতায় এই সর্ত পালিত হইবে সেই উষ্ণতাকে ঐ চাপে উৎক্রম উষ্ণতা বা বিলোমক উষ্ণতা বলে। জুল-টমসনের পরীক্ষায় ব্যবহৃত গ্যাস ভ্যান্‌-ডার ওয়ালসের সমীকরণ অনুসরণ করে ধরিয়া লইলে প্রমাণ করা যায় যে, নির্দিষ্ট চাপে দুইটি ভিন্ন উষ্ণতায় μ শূন্য হইবে।

ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad [\text{1 গ্রাম-অণু}]$$

$$\therefore \quad \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = R$$

অথবা $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

সমীকরণ (9·21)-এ $(\partial V/\partial T)_P$-এর এই মান বসাইলে

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left[\frac{RTV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} - V\right]$$

$$= \frac{1}{C_p}\left[\frac{2aV(V-b)^2 - RTbV^3}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}\right]$$

$$= \frac{1}{C_p}\left[\frac{\frac{2a}{RT}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2 - b}{1 - \frac{2a}{RTV}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2}\right] \quad \cdots \quad (9{\cdot}24)$$

ভ্যান্‌-ডার ওয়ালস গ্যাসের ক্ষেত্রে a ও b উভয়েই ক্ষুদ্র রাশি, এই অবস্থায় T খুব বেশী হইলে μ-এর আসন্ন মান হইবে

$$\frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \quad \cdots \quad (9{\cdot}25)$$

$\frac{2a}{RT} < b$ হইলে μ ঋণাত্মক রাশি—এক্ষেত্রে গ্যাস উত্তপ্ত হইবে।

কম উষ্ণতায় $\frac{2a}{RT} > b$ এবং μ ধনাত্মক রাশি, ফলে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। $\frac{2a}{RT} = b$ হইলে $\mu = 0$, ঐ উষ্ণতায় পরীক্ষা করিলে গ্যাসের উষ্ণতার কোন তারতম্য হয় না।

$$\text{উৎক্রম উষ্ণতা } T_i = \frac{2a}{Rb} \qquad \cdots \qquad (9\cdot26)$$

সমীকরণ (9·25) একটি স্থূল সমীকরণ (approximate equation)। দেখা গেল, কেবলমাত্র একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় $\mu = 0$। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে দুইটি পৃথক্ উষ্ণতায় ইহা সম্ভব। যে সর্ত সাপেক্ষে সমীকরণ (9·25)-এ পৌঁছানো গিয়াছে তাহা লক্ষ্য করিয়া বলা যায় যে, দুইটি উৎক্রম উষ্ণতার মধ্যে যেটি বড় ঐ সমীকরণ কেবলমাত্র সেই মানটিকে নির্দেশ করে। উল্লেখ করা হইয়াছে যে, স্থূল সমীকরণ (9·25) বস্তুতপক্ষে উষ্ণতা খুব বেশী হইলে প্রযোজ্য হইবে—এই কারণে অবর উৎক্রম উষ্ণতার সর্ত সমীকরণ (9·25) হইতে পাওয়া সম্ভব নয়। মূল সমীকরণ (9·24) পর্যালোচনা করিলে দুইটি উৎক্রম উষ্ণতা সম্পর্কে নিশ্চিত হওয়া যায়।

উৎক্রম উষ্ণতা T_i-তে $\mu = 0$ এবং সেই কারণে (9·24) হইতে লেখা যায়

$$T_i = \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 \qquad \cdots \qquad (9\cdot27)$$

অতএব উৎক্রম উষ্ণতায় ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের চাপ ও আয়তনের সম্পর্ক হইবে

$$P = \frac{a}{b}\left(\frac{2}{V} - \frac{3b}{V^2}\right) \qquad \cdots \qquad (9\cdot28)$$

ইহা V-এর একটি দ্বিঘাত সমীকরণ। সুতরাং $\mu = 0$ এই সর্ত-সাপেক্ষে নির্দিষ্ট চাপ P-তে গ্যাসের দুইটি পৃথক্ আয়তন থাকিতে পারে—অর্থাৎ একই চাপে দুইটি ভিন্ন উষ্ণতাতে $\mu = 0$ হওয়া সম্ভব। P কখনই ঋণাত্মক নয়, $P = 0$ হইলে উৎক্রম উষ্ণতায় গ্যাসের আয়তন হইবে $V = \infty$ ও $V = \frac{3b}{2}$।

$$V=\infty \text{ হইলে } T_i=\frac{2a}{Rb} \qquad \cdots \qquad (9\cdot29)$$

$$V=\frac{3b}{2} \text{ হইলে } T_i=\frac{2a}{9Rb} \qquad \cdots \qquad (9\cdot30)$$

অর্থাৎ $P=0$ এই অবস্থায় গ্যাসের দুইটি উৎক্রম উষ্ণতা হইবে, $(T_i)_1=2a/9Rb=\cdot75T_c$ এবং $(T_i)_2=2a/Rb=6\cdot75T_c$, এখানে T_c সঙ্কট-উষ্ণতা বা critical temperature। চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে অবর উৎক্রম উষ্ণতা $(T_i)_1$ বৃদ্ধি পায় কিন্তু ইহার ফলে দ্বিতীয় উৎক্রম উষ্ণতা $(T_i)_2$ হ্রাস পাইবে (চিত্র 9·3)। অতএব উৎক্রম উষ্ণতার সর্বোচ্চ মান হইতে পারে $(T_i)\ max=2a/Rb$। কিন্তু গ্যাসের চাপ যতই কম হউক না কেন কখনই শূন্য হইবে না। সেই কারণে, বস্তুতঃ $(T_i)max<2a/Rb$।

জুল-টমসন পদ্ধতিতে প্রসারণ ও রুদ্ধতাপ-প্রসারণ কোন ক্ষেত্রেই গ্যাস পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সহিত তাপ-বিনিময় করে না। রুদ্ধতাপ-প্রসারণ উৎক্রমনীয় অথবা অনুৎক্রমনীয় দুই-ই হইতে পারে, কিন্তু জুল-টমসন পদ্ধতিতে গ্যাসের প্রসারণ অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন। জুল-টমসন পরীক্ষায় প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থাতে এনথ্যাল্পি একই থাকে, পক্ষান্তরে রুদ্ধতাপ উৎক্রনীয় পরিবর্তনে এনট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না। এই দুইটি পরীক্ষায় অন্যান্য কয়েকটি পার্থক্য উল্লেখ করা যাইতে পারে—যেমন,

1. রুদ্ধতাপ-প্রসারণে গ্যাসের (আদর্শ বা বাস্তব গ্যাস যাহাই হউক না কেন) উষ্ণতা হ্রাস পায়। সচ্ছিদ্র ঢাকনির পরীক্ষাতে আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না। কিন্তু বাস্তব গ্যাসের জন্য উষ্ণতা-বৃদ্ধি বা হ্রাস দুই-ই হইতে পারে।

2. রুদ্ধতাপ-প্রসারণে গ্যাস সাধারণতঃ বহিঃকার্য করে, কিন্তু জুল-টমসনের পরীক্ষায় গ্যাস কেবলমাত্র আণবিক আকর্ষণের বিরুদ্ধে কার্য করিবে (internal work)। সেই কারণে রুদ্ধতাপ-প্রসারণে দ্রুত হারে উষ্ণতার পরিবর্তন হয়।

উদাহরণ 1. $0°C$ উষ্ণতায় অক্সিজেন গ্যাসের জুল-টমসন গুণাংক কত ? অক্সিজেনকে ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাস চিন্তা কর এবং ইহার জন্য,

$a=1\cdot36\times10^6$ atmos $\times$ cm^6

$b=32$ cc, $C_p=7\cdot03$ cal

$$\mu=\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)=\frac{1}{C_p}\left[\frac{2a}{RT}-b\right]$$

$$=\frac{1}{7{\cdot}03\times4{\cdot}2\times10^7}\left[\frac{2\times1{\cdot}36\times10^6\times1{\cdot}013\times10^6}{8{\cdot}3\times10^7\times273}-32\right]\ {}^\circ\text{C/dynes/cm}^2$$

$$=\frac{1{\cdot}013\times10^6}{7{\cdot}03\times4{\cdot}2\times10^7}[121{\cdot}3-32]\ {}^\circ\text{C/atmos.}$$

$$={\cdot}306\ {}^\circ\text{C/atmos.}$$

2. হাইড্রোজেনের উৎক্রম উষ্ণতা হিসাব কর। হাইড্রোজেনের জন্য,

$$a={\cdot}245\times10^6\ \text{atmos}\times\text{cm}^6$$

$$b=26{\cdot}7\ \text{cc}$$

$$T_i=\frac{2a}{Rb}=\frac{2\times{\cdot}245\times10^6\times1{\cdot}013\times10^6}{8{\cdot}3\times10^7\times26{\cdot}7}\ {}^\circ\text{K}$$

$$=224\ {}^\circ\text{K}$$

পরীক্ষা হইতে দেখা যায় হাইড্রোজেনের উৎক্রম উষ্ণতা প্রায় 190 °K। পরীক্ষায় এই বিচ্যুতির প্রধান কারণ হইল এই যে—হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে a/b অনুপাতটি খুবই কম। অর্থাৎ এক্ষেত্রে আকর্ষণ বল সামান্য মাত্র, এবং খুব কম উষ্ণতা ব্যতীত বিকর্ষণ বল এই তুলনায় অনেকগুণ বেশী। হিলিয়ামের ক্ষেত্রেও এইরূপ বিচ্যুতি দেখা যায়।

3. এক গ্রাম-অণু পরিমাণ কোন গ্যাস স্থির উষ্ণতায় 1 atmos. হইতে 20 atmos. চাপে সংনমিত হইলে এনথ্যাল্‌পির পরিবর্তন হিসাব কর।

জুল-টমসন গুণাংক $\mu=1{\cdot}08{}^\circ$C/atmos. এবং স্থির চাপে আণব তাপ $C_p=8{\cdot}6$ cal

$$\mu=-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$\therefore\quad (\Delta H)_T=-\mu\, C_p\, \Delta P$$

$$=-(1{\cdot}08\times8{\cdot}6\times4{\cdot}2)\times19\ \text{joules}$$

$$=-741\ \text{joules}$$

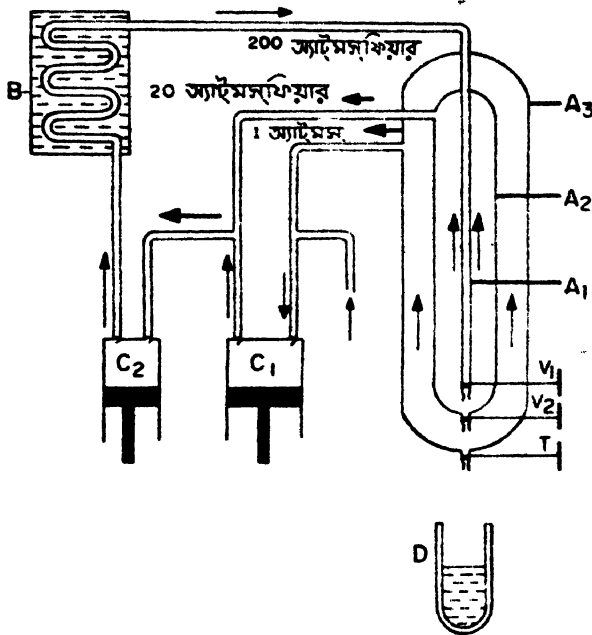
এক্ষেত্রে এনথ্যাল্‌পি হ্রাস পাইবে।

9·8. জুল-টমসনের সচ্ছিদ্র ঢাকনির পরীক্ষার প্রয়োগ (Application of Joule-Thomson porous plug experiment) :

(*a*) **জুল-টমসনের প্রভাবে শীতলীকরণ** (Cooling by Joule-Thomson effect)—

জুল-টমসনের পরীক্ষার সিদ্ধান্তকে কাজে লাগাইয়া গ্যাসের তরলীকরণ সম্ভব হইয়াছে। কোন গ্যাসকে তরল করিতে গেলে প্রথমেই উহার উষ্ণতা ঐ গ্যাসের সঙ্কট-উষ্ণতার নিচে নামাইয়া আনিতে হইবে। পরে ঐ শীতল গ্যাসের উপর একটি ন্যূনতম চাপ প্রয়োগ করিলে গ্যাস তরলে রূপান্তরিত হইবে। উষ্ণতা সঙ্কট-উষ্ণতার যত নিচে থাকিবে তরলীকরণের জন্য প্রয়োজনীয় চাপ ততই কম হইবে।

বেশী চাপ প্রয়োগের নানাবিধ অসুবিধা থাকায় গ্যাসকে যথেষ্ট পরিমাণে শীতল করিয়া তরলীকরণে অগ্রসর হইতে হইবে। হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম গ্যাসের সঙ্কট-উষ্ণতা যথাক্রমে $-240°C$ ও $-267°C$, সেই কারণে ইহাদের উষ্ণতা প্রথমেই যথেষ্ট হ্রাস করিতে না পারিলে উহাদের তরলীকরণ কিছুতেই সম্ভব হইবে না। জুল-টমসন পদ্ধতিতে বিভিন্ন গ্যাসকে তরলীভূত করিতে যে সকল পরীক্ষা করা হইয়াছে সংক্ষেপে উহাদের কয়েকটির সম্পর্কে এখানে আলোচনা করা হইল। অধিকাংশ গ্যাসের জন্য জুল-টমসনের গুণাংক খুবই কম। যেমন, বায়ুর জন্য $20°C$ উষ্ণতায় $\mu = \cdot 24$—অর্থাৎ ঐ উষ্ণতায় উচ্চচাপ অংশে বায়ুর চাপ 50 অ্যাট্‌মসফিয়ার বা বায়ুমণ্ডলের চাপের 50 গুণ এবং সচ্ছিদ্র ঢাকনির অন্য পার্শ্বে বায়ুমণ্ডলের চাপ—এই অবস্থায় জুল-টমসনের পরীক্ষাতে বায়ুর উষ্ণতা মাত্র $12°C$ হ্রাস পাইবে। ঢাকনির একদিকে চাপ 200 অ্যাট্‌মসফিয়ার এবং অন্যদিকের চাপ 1 অ্যাট্‌মসফিয়ার হইলে উষ্ণতার পরিবর্তন $50°C$-এরও কম হইবে। এইজন্য গ্যাসের উষ্ণতা যথেষ্ট হ্রাস করিতে পর্যায়ক্রমে শীতলীকরণ ব্যবস্থার (regenerative cooling) সাহায্য লইতে হইবে। জুল-টমসনের পদ্ধতিতে গ্যাস প্রথমে শীতল হওয়ার পর দ্বিতীয় বার জুল-টমসন পদ্ধতিতে উহার উষ্ণতা আরও হ্রাস করা যাইতে পারে। এইভাবে একই গ্যাসকে বারংবার শীতল করিতে থাকিলে অবশেষে উহার উষ্ণতা সংকট-উষ্ণতার নিচে নামিয়া আসিবে—তখনই উপযুক্ত চাপ প্রয়োগ করিলে উহা তরলে রূপান্তরিত হইবে। লিন্‌ডে (Linde) এই প্রক্রিয়ায় প্রথমে বায়ুকে তরল করিতে সক্ষম হন। লিন্‌ডের পরীক্ষার বন্দোবস্ত এইরূপ—

লিন্‌ডে যন্ত্রে প্রথমে বায়ুকে CO_2, জলীয় বাষ্প প্রভৃতি হইতে মুক্ত করিয়া শোধন করা হয়—নচেৎ ঐ সকল বাষ্প জমিয়া বায়ুর পথ রোধ করিতে পারে। বাণিজ্যিক কার্যে ব্যবহৃত যন্ত্রে বায়ুকে পর্যায়ক্রমে C_1 ও C_2 সংনমকের (compressor) সাহায্যে 1 হইতে 20 অ্যাট্‌মসফিয়ারে ও 20 হইতে 200 অ্যাট্‌মসফিয়ারে সংনমিত করা হইয়া থাকে (চিত্র 9·4)।

চিত্র 9·4

সংনমিত বায়ুকে তরল অ্যামোনিয়ার মধ্যে নিমজ্জিত সর্পিল নল B-এর ভিতর দিয়া চালনা করিয়া শীতল করা হয়। সংনমিত শীতল বায়ু তাপ-বিনিময়কের (heat interchanger) অভ্যন্তরে প্রবেশ করে। এই অংশে ক্রমান্বয়ে মোটা তিনটি নল A_1, A_2, A_3-র একটিকে অন্যটির মধ্যে প্রবেশ করানো হইয়াছে। A_1 ও A_2 নলের প্রান্তদেশে সছিদ্র ভাল্‌ব V_1 ও V_2 যুক্ত থাকে। A_1 নলের মধ্যে সংনমিত বায়ু (চাপ 200 অ্যাট্‌মসফিয়ার) প্রবেশ করিয়া সছিদ্র ভাল্‌ব V_1 পথে প্রসারিত হইবে। প্রসারণের পরে বায়ু A_2 নলে প্রবেশ করে এবং চাপ কমিয়া 20 অ্যাট্‌মসফিয়ারে দাঁড়ায় (A_2 নল C_1 সংনমকের নির্গম নল ও C_2 সংনমকের আগম নলের

সহিত যুক্ত)। সচ্ছিদ্র ভাল্‌বের ভিতর দিয়া প্রসারণের ফলে বায়ুর উষ্ণতা হ্রাস পায়। এই শীতল বায়ুর একটি বড় অংশ C_2 সংনমকে পুনরায় প্রবেশ করে এবং ঐ সঙ্গে A_1 নলের অবশিষ্ট গ্যাসকে আরও শীতল করে। A_2 নলের বাকি গ্যাস সচ্ছিদ্র ভাল্‌ব V_2 পথে A_3 নলে প্রবেশ করে এবং ফলে বায়ুর চাপ কমিয়া 1 অ্যাট্‌মসফিয়ারে নামিয়া আসে (A_3 সংনমক C_1-এর আগম নলের সহিত যুক্ত)। A_3 নলের মধ্যে প্রবেশ করিবার পর শীতল বায়ুর বড় একটি অংশ পুনরায় C_1 সংনমকে প্রবেশ করে এবং সেই সঙ্গে A_2 নলের বায়ুকে আরও শীতল করে। C_1 ও C_2 সংনমকের মধ্যে শীতল বায়ুকে প্রবেশ করাইয়া একই প্রক্রিয়াতে বায়ুকে আরও শীতল করা হইবে। ক্রমাগত শীতলীকরণের ফলে বায়ুর উষ্ণতা খুবই কমিয়া যায় এবং অবশেষে সচ্ছিদ্র ভাল্‌বের মধ্য দিয়া প্রসারণের পরে স্বাভাবিক চাপে বায়ু তরলে রূপান্তরিত হয়। A_3-র তলদেশে যুক্ত নির্গম নলের ছিপি T-কে খুলিয়া তরল বায়ু ডেওয়ার ফ্লাস্ক (Dewar flask) D-তে সঞ্চিত হয়।

ক্লড (Claude) এবং পৃথক্‌ভাবে হেল্যাণ্ড (Heylandt) গ্যাসের রুদ্ধতাপ-সম্প্রসারণ ও জুল-টমসন-প্রসারণ—উভয় প্রক্রিয়াকে একত্র করিয়া বায়ুকে তরলীভূত করেন।

হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের তরলীকরণ (Liquefaction of hydrogen and helium)—হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম গ্যাসের সঙ্কট-উষ্ণতা যথাক্রমে $-240°C$ ও $-267°C$। তরলীকরণের জন্য গ্যাসের উষ্ণতা উহার সঙ্কট-উষ্ণতা অপেক্ষা কম হইতে হইবে। যেহেতু হিমায়নের কোন ব্যবস্থাতেই গ্যাসকে সরাসরি অতদূর পর্যন্ত শীতল করা সম্ভব নয় সেই কারণে ঐ দুইটি গ্যাসকে তরলীভূত করা বহুদিন পর্যন্ত সম্ভব হয় নাই। এই কারণে ইহাদের চিরন্তন গ্যাস (permanent gas) আখ্যা দেওয়া হয়। জুল-টমসন পদ্ধতির প্রয়োগে পুনঃ পুনঃ শীতলীকরণে গ্যাসকে সঙ্কট-উষ্ণতার নিচে আনা সম্ভব হইতে পারে, কিন্তু সেজন্য গ্যাসের প্রারম্ভিক উষ্ণতা উহার উৎক্রম উষ্ণতার কম হইতে হইবে। হাইড্রোজেনের উৎক্রম উষ্ণতা $-80°C$ (তত্ত্বীয় মান $-73°C$), কিন্তু পরীক্ষায় দেখা যায় উষ্ণতা $-193°C$ অপেক্ষা কম এবং চাপ 160 অ্যাট্‌মসফিয়ারের বেশী হইলে জুল-টমসন পরীক্ষায় ভালো ফল পাওয়া সম্ভব। এইজন্য হাইড্রোজেন গ্যাসকে প্রথমেই $-193°C$ অপেক্ষা কম উষ্ণতাতে শীতল করিবার পর জুল-টমসন পদ্ধতিতে সম্প্রসারিত করিলে গ্যাসের উষ্ণতা যথেষ্ট পরিমাণে হ্রাস পায়। ঐ শীতল গ্যাসকে পুনঃ পুনঃ

সম্প্রসারিত করিতে থাকিলে পর্যায়ক্রমে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পায়। এই চক্র কয়েকবার অনুষ্ঠিত হইবার পর হাইড্রোজেনের তরলীকরণ সম্ভব হয়। ডেওয়ার সর্বপ্রথম এই পদ্ধতিতে তরল হাইড্রোজেন উৎপন্ন করিতে সক্ষম হন।

হিলিয়ামের উৎক্রম উষ্ণতা $T_i = 33°K$ বা $-240°C$। গ্যাসকে প্রথমেই এই পর্যন্ত শীতল করা অত্যন্ত দুরূহ কাজ। কেমারলিং ওনেস (Kammerling Onnes) কম চাপে হাইড্রোজেনকে ফুটাইয়া তাহারই সাহায্যে হিলিয়ামের উষ্ণতা $-258°C$-এর কমে নামাইয়া আনিতে সক্ষম হন। পরে পুনঃ পুনঃ জুল-টমসন পদ্ধতিতে সম্প্রসারিত হওয়ার ফলে হিলিয়ামের উষ্ণতা হ্রাস পাইবে এবং গ্যাস তরলীভূত হইবে। এখানে কেবলমাত্র হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম তরলীকরণের মূল নীতি আলোচনা করা হইল।

বায়ুমণ্ডলের চাপে হাইড্রোজেনের স্ফুটনাঙ্ক $20°K$ এবং ঐ চাপে হিলিয়ামের স্ফুটনাঙ্ক $4°K$। চাপ হ্রাস করিলে এই উষ্ণতা আরও হ্রাস পায়। তরলের উপর চাপ ·0036 m.m. উচ্চ পারদ স্তম্ভের চাপের সমান হইলে হিলিয়ামের স্ফুটনাঙ্ক হইবে $·7°K$। এই উপায়ে পরম শূন্যের কাছাকাছি উষ্ণতায় পৌঁছানো যাইতে পারে। কিছু পরবর্তী আলোচনায় দেখিব যে, কোনক্রমেই পরম শূন্যে পৌঁছানো সম্ভব নয়।

(*b*) **জুল-টমসন পরীক্ষার সিদ্ধান্তকে গ্যাস-থার্মোমিটারের পাঠ-শুদ্ধিকরণে প্রয়োগ** (Application of Joule-Thomson effect for the correction of a gas-thermometer)—

নিরপেক্ষ বা তাপগতীয় স্কেল সম্পর্কিত আলোচনায় প্রমাণ করা হইয়াছে যে, সেণ্টিগ্রেড নিরপেক্ষ স্কেল (কেল্‌ভিন স্কেল) ও আদর্শ গ্যাস স্কেল অভিন্ন। যেহেতু বাস্তবে কোন গ্যাসই আদর্শ গ্যাসের সর্ত পালন করে না সেই কারণে গ্যাস-থার্মোমিটারের পাঠ-কে কেল্‌ভিন স্কেলের পাঠ বলা সঙ্গত নয়। প্রশ্ন হইবে, গ্যাস-থার্মোমিটারে উষ্ণতার পাঠ ও কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতার পাঠের মধ্যে পারস্পারিক সম্পর্ক কি? সমীকরণ (9·21)-এর সাহায্যে প্রয়োজনীয় নির্দেশটি পাওয়া যায়।

ঐ সমীকরণ অনুসারে

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H + V \quad \cdots \quad (9·31)$$

উপরের সমীকরণে প্রত্যেকটি রাশি কেল্‌ভিন স্কেলে লেখা হইয়াছে —গ্যাস স্কেলে লিখিলে ইহাদের পরিবর্তন করিতে হইবে। ধরা যাক, কোন তাপীয় তন্ত্রের উষ্ণতা কেল্‌ভিন স্কেলে T এবং গ্যাস-থার্মোমিটারের পাঠ θ —T ও θ একে অন্যের অপেক্ষক।

এক্ষণে,

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\delta Q}{d\theta}\frac{d\theta}{dT} = C'_p \frac{d\theta}{dT}$$

গ্যাস স্কেলে তাপগ্রাহিতা C'_p লেখা হইল।

$$\text{আবার,} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_H \frac{dT}{d\theta}$$

$$\text{এবং} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P \frac{d\theta}{dT}$$

$$\therefore \quad T\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P \frac{d\theta}{dT} = C'_p\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_H + V$$

$$\text{অথবা} \quad \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta}{\left[C'_p\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_H + V\right]} \qquad \cdots \quad (9\cdot32)$$

গ্যাস স্কেলে উষ্ণতার পাঠ θ_1 ও θ_2 কেল্‌ভিন স্কেলে যথাক্রমে T_1 ও T_2। লক্ষ্য করা যায় যে, সমীকরণ (9·32)-এর ডান দিকের প্রত্যেকটি রাশিকে গ্যাস স্কেলে লেখা হইয়াছে। ডান দিকের সমাকল্যের বিভিন্ন পদগুলি উষ্ণতা পরিবর্তনে কিভাবে পরিবর্তিত হয়—অর্থাৎ উহাদের θ-র অপেক্ষক হিসাবে জানিলে, তবেই সমাকলটিকে কষিতে পারিব।

মনে করি $\theta_1 = \theta_F$ ও $\theta_2 = \theta_S$ যথাক্রমে গ্যাস স্কেলে বরফের হিমাঙ্ক ও প্রমাণ চাপে জলের স্ফুটনাঙ্কের পাঠ এবং ঐ দুই নির্দিষ্ট সীমার মধ্যে ডান দিকের সমাকলটিকে ধরা যাক x।

$$\therefore \quad ln.\frac{T_S}{T_F} = x$$

T_S ও T_F যথাক্রমে কেল্‌ভিন স্কেলে জলের স্ফুটনাঙ্ক ও বরফের হিমাঙ্কের পাঠ। কেল্‌ভিন স্কেলে $T_S - T_F = 100$

$$\therefore \quad ln\,\frac{T_F + 100}{T_F} = x$$

এইভাবে T_F জানা গেল। গ্যাস স্কেলে অন্য কোন বস্তু বা তন্ত্রের উষ্ণতা θ_1 হইলে কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতার পাঠ T_1 হইবে

$$ln\,\frac{T_1}{T_F} = \int_{\theta_F}^{\theta_1} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta}{V + C'_p\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_H}$$

$$= \int_{\theta_F}^{\theta_1} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta}{V + \mu' C'_p} \qquad \cdots \qquad (9\cdot33)$$

গ্যাস স্কেলে জুল-টমসনের গুণাংক $\left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_H$-কে μ' লেখা হইয়াছে। পরীক্ষালব্ধ উপাত্ত (experimental data) হইতে সমাকল্যের প্রত্যেকটি রাশিকে θ-র অপেক্ষক হিসাবে প্রকাশ করিবার পর সাংখ্যিক সমাকলন (numerical integration)-এর সাহায্যে ডান দিকের সমাকলটিকে জানিতে পারিব।

সাধারণভাবে উষ্ণতা পরিবর্তনে জুল-টমসন গুণাংকের পরিবর্তন জানা যায় না। সেই কারণে গ্যাস-থার্মোমিটারের পাঠ জানিয়া কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতা স্থির করিবার যে পদ্ধতিটি আলোচনা করা হইল তাহা বাস্তবোচিত নয়। সমীকরণ (9·32)-এ ডান দিকের রাশিগুলি উষ্ণতা-নিরপেক্ষ ধরিয়া মোটামুটি ভাবে এই পদ্ধতির যথার্থতা দেখানো যাইতে পারে—

$$\frac{dT}{T} = \frac{dV}{\mu' C_p' + V}$$

অথবা $$T = a(V + \mu' C'_p) \qquad \cdots \qquad (9\cdot34)$$

$$\therefore \quad \frac{T_F}{T_S - T_F} = \frac{T_F}{100} = \frac{V_F + \mu' C'_p}{V_S - V_F}$$

অথবা, $$T_F = \frac{1}{\beta}\left(1 + \frac{\mu' C_p'}{V_F}\right) \qquad \cdots \qquad (9\cdot35)$$

উপরের সমীকরণে $\beta = V_F - V_S/100V_F$ হয় আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক। গ্যাস স্কেলে হিমাঙ্ক ও বাষ্পাঙ্কের ব্যবধান $100°$, এবং সেই কারণে

$$\theta_F = \frac{1}{\beta}$$

$$\therefore \quad T_F = \theta_F \left(1 + \frac{\mu' C_p'}{V_F}\right) \quad \cdots \quad (9{\cdot}36)$$

হাইড্রোজেনের জন্য,

জুল-টমসন গুণাংক $= -{\cdot}039°C/\text{atmos.}$

আণব তাপগ্রাহিতা $= 6{\cdot}86$ cal,

আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক $= {\cdot}0036613/°C$

$$\theta_F = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{{\cdot}0036613} = 273{\cdot}13$$

এবং $$T_F = 273{\cdot}13\left[1 - \frac{{\cdot}039 \times 6{\cdot}86 \times 4{\cdot}18 \times 10^7}{1{\cdot}013 \times 10^6 \times 22{\cdot}4 \times 10^3}\right]$$

$$= 273°$$

গ্যাস-থার্মোমিটারে বায়ু ব্যবহার করা হইলে $\theta_F = 272{\cdot}44°$; কিন্তু $T_F = 273{\cdot}14°$। বিভিন্ন গ্যাসের জন্য θ_F ভিন্ন হওয়া সত্ত্বেও T_F সকল সময়ে একই হইবে—ঐ মান প্রায় $273°$।

9·4. রুদ্ধতাপ নিশ্চৌম্বকীকরণ (Adiabatic demagnetisation) :

তরল হিলিয়ামের সাহায্যে বস্তুকে শীতল করা যাইতে পারে; কিন্তু এইভাবে উষ্ণতা হ্রাসের একটি অবম সীমা থাকে। বস্তুতঃ $4°K$-এর নিচে উষ্ণতা সামান্য কমাইবার জন্য হিলিয়ামের উপর চাপ যথেষ্ট পরিমাণে হ্রাস করিতে হইবে। যেমন, $\cdot 1°K$ উষ্ণতায় পৌঁছাইতে হিলিয়ামের উপর চাপ হ্রাস করিয়া 10^{-30}mm. পারদ স্তম্ভের চাপের সমান করিতে হয়। কিন্তু তাহা কখনই সম্ভব নয় এবং এই কারণে বাস্তবে তরল হিলিয়ামের সাহায্যে উষ্ণতা হ্রাস করিবার পক্ষে একটি অবম সীমা স্থির করা যাইতে পারে। পরবর্তী আলোচনায় দেখিব যে, রুদ্ধতাপ নিশ্চৌম্বকীকরণে হিলিয়াম-সীমার কম উষ্ণতায় পৌঁছানো সম্ভব। কার্যক্ষেত্রে এই পদ্ধতিতে $10^{-5}\,°K$ পর্যন্ত পৌঁছানো গিয়াছে।

প্যারাচৌম্বক পদার্থকে তাপগতীয় তন্ত্র বিবেচনা করিবার সপক্ষে পূর্বেই যুক্তি দেওয়া হইয়াছে। এই তন্ত্রের তাপগতীয় চলগুলি হইবে—

(i) চৌম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা $\mathbf{H}$

(ii) চৌম্বক প্রাবল্য $\mathbf{I}=\frac{\mathbf{M}}{\mathrm{V}}$

$\mathbf{M}$ চৌম্বক ভ্রামক এবং V উহার আয়তন,

অথবা

চৌম্বক গ্রাহিতা (magnetic susceptibility) $k=\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{H}}$

প্যারাচুম্বকের অবস্থার সমীকরণ কুরী সূত্র হইতে জানা যায়

$$\mathbf{M}=\mathrm{K}_0\frac{\mathbf{H}}{\mathrm{T}}\mathrm{V}$$

অথবা $$\mathbf{I}=\mathrm{K}_0\frac{\mathbf{H}}{\mathrm{T}} \text{ বা } k=\frac{\mathrm{K}_0}{\mathrm{T}}$$

T পরম স্কেলে পদার্থের উষ্ণতা এবং K_0 একটি ধ্রুবক। একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতা পর্যন্ত (বিভিন্ন প্যারাচৌম্বক পদার্থের জন্য বিভিন্ন) কুরী সূত্র প্রকৃত অবস্থা নির্দেশ করে। কিন্তু ঐ নির্দিষ্ট উষ্ণতার কমে কুরী সূত্র সঠিকভাবে প্রযোজ্য নয়। ঐ উষ্ণতাকে কুরী-উষ্ণতা বলা হয়। কুরী-উষ্ণতার নিচে প্যারাচৌম্বক পদার্থের প্রকৃতি ফেরোচুম্বকের অনুরূপ হইবে। এই পরিবর্তিত অবস্থায়, অবস্থার সমীকরণটিকে কুরী-ভাইস সূত্র (Curie-Weiss law) বলা হয়। এই সূত্র অনুসারে—

$$k=\frac{\mathrm{K}_0}{\mathrm{T}-\theta}$$

θ উষ্ণতার পরম স্কেলে কুরী-উষ্ণতা বিভিন্ন চৌম্বক পদার্থের জন্য পৃথক্ হইয়া থাকে—যেমন লোহার জন্য কুরী-উষ্ণতা 1038°K ; নিকেলের জন্য 631°K কিন্তু গ্যাডোলিনিয়াম সালফেট প্যারাচৌম্বক লবণটির জন্য এই উষ্ণতা প্রায় 1°K।

বলক্ষেত্রের তীব্রতা $\mathbf{H}$-এই অবস্থায় চৌম্বক ভ্রামক $d\mathbf{M}$ পরিমাণে বৃদ্ধি করিতে প্রয়োজনীয় কার্য

$$\delta\mathrm{W}=-\mathbf{H}d\mathbf{M}$$

তন্ত্রের উপর কার্য করা হয় বলিয়া ঋণাত্মক চিহ্ন ব্যবহৃত হইয়াছে। প্যারাচৌম্বক পদার্থের অধিকাংশ পরীক্ষাই বায়ুমণ্ডলের স্থির চাপে অনুষ্ঠিত হইয়া থাকে। ঐ সকল পরীক্ষায় আয়তন বৃদ্ধির জন্য কার্য ($\delta w_1 = PdV$) ব্যতীত চুম্বকীয় কার্যও ($\delta w_2 = -\mathbf{H}d\mathbf{M}$) সম্পন্ন হয়। δw_1 ও δw_2-এর আপেক্ষিক মান নিরূপণ করা বিশদ আলোচনা সাপেক্ষ। মোটামুটিভাবে বলা যায় প্যারাচৌম্বক কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে কম চাপের পরীক্ষায় $\delta w_1 \leqslant \delta w_2$।

প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রকে একত্র করিয়া প্যারাচৌম্বক পদার্থের জন্য লেখা যায়

$$TdS = dU + \delta W = dU + PdV - \mathbf{H}d\mathbf{M}$$

কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে $PdV \leqslant \mathbf{H}d\mathbf{M}$, এবং ঐ কারণে

$$TdS = dU - \mathbf{H}d\mathbf{M} \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}37)$$

সমীকরণ (9·37) উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে প্যারাচৌম্বক কঠিন পদার্থের মূল সমীকরণ। রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য এই সমীকরণ

$$TdS = dU + PdV \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}37a)$$

সমীকরণ (9·37) ও (9·37a)-কে তুলনা করিয়া লেখা যায় $H \equiv P$ এবং $-\mathbf{M} \equiv V$। প্যারাচৌম্বক কঠিন পদার্থের জন্য চৌম্বক ক্ষেত্রের নির্দিষ্ট তীব্রতায় তাপগ্রাহিতা (thermal capacity at constant field-strength) C_H এবং নির্দিষ্ট চৌম্বকত্বে তাপগ্রাহিতা (thermal capacity at constant magnetisation) C_M-এর অন্তর হইবে

$$C_H - C_M = T\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial T}\right)_H^2 \Big/ \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}\right)_T \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}38)$$

[সমীকরণ 9·7 দ্রষ্টব্য]

$\dfrac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = kV = \mathbf{K}$ [বস্তুর মোট চৌম্বক গ্রাহিতা (susceptibility of the body as a whole)] এবং $(\partial\mathbf{M}/\partial\mathbf{H})_T = \mathbf{K}'_T$ [নির্দিষ্ট উষ্ণতায় প্রাবল্য $\mathbf{H}$ ও $\mathbf{H}+d\mathbf{H}$-এর মধ্যে চৌম্বকত্ব পরিবর্তনের হার (differential isothermal susceptibility)]।

সুতরাং $C_H - C_M = T\mathbf{H}^2(\partial\mathbf{K}/\partial T)_H{}^2/\mathbf{K}'_T \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}39)$

$\mathbf{H} = 0$ অবস্থায় $C_H = C_M$, অন্য সময়ে প্যারাচৌম্বক কঠিন পদার্থের

জন্য $C_H > C_M$, কারণ K'_T ধনাত্মক রাশি। রাসায়নিক তন্ত্রের জন্য পূর্বেই প্রমাণ করা হইয়াছে (সমীকরণ 9·11 ও 9·12)

$$(\partial V/\partial P)_T/(\partial V/\partial P)_S = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

চুম্বকীয় তন্ত্রে $V \equiv -\mathbf{M}$, এবং $P \equiv \mathbf{H}$

$$\text{অতএব,}\quad \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}\right)_S = \frac{K'_T}{K'_S} = \frac{C_H}{C_M} = \Gamma \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}40)$$

$K'_S = (\partial \mathbf{M}/\partial \mathbf{H})_S$ রুদ্ধতাপীয় অবস্থায় চৌম্বকত্ব পরিবর্তনের হার (differential adiabatic susceptibility)। প্যারাচৌম্বক পদার্থের জন্য কেবলমাত্র $\mathbf{H}=0$ অবস্থায় $\Gamma = 1$, অন্য সময়ে $\Gamma - 1 \simeq \mathbf{H}^2$ (সমীকরণ 9·39)। পরিবর্তী বলক্ষেত্রে (alternating field) চৌম্বকীকরণের সময় পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে তাপ-বিনিময়ের কোন সুযোগ থাকে না। সেই কারণে ঐ ব্যবস্থায় আমরা বস্তুতঃ K'_S মাপিয়া থাকি। $\mathbf{H}$ খুব কম হইলে ইহাকে K'_T ও বলা যায়। কিন্তু চৌম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা খুব বেশী হইলে ($\mathbf{H} \gg 0$), $K'_T > K'_S$—অর্থাৎ $\Delta\mathbf{H}$ সমান হওয়া সত্ত্বেও $\Delta\mathbf{M}_T > \Delta\mathbf{M}_S$।

চুম্বকীয় তন্ত্রের জন্য এন্‌থ্যাল্‌পি ও গিব্‌স অপেক্ষক যথাক্রমে

$$H = U + PV - \mathbf{HM}$$

$$\text{এবং}\qquad G = H - TS = U + PV - \mathbf{HM} - TS$$

সাধারণতঃ স্থির চাপ ও আয়তনে চুম্বকীয় তন্ত্রের ভৌত পরিবর্তন ঘটে, এজন্য

$$dH = dU - \mathbf{H}d\mathbf{M} - \mathbf{M}d\mathbf{H}$$

$$= TdS - \mathbf{M}d\mathbf{H} \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}41)$$

H, T ও $\mathbf{M}$ নিরপেক্ষ চল $\mathbf{H}$ ও S-এর অপেক্ষক।

$$\text{এবং}\quad dG = dH - TdS - SdT$$

$$= -\mathbf{M}d\mathbf{H} - SdT \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}42)$$

এক্ষেত্রে, G, $\mathbf{M}$ ও S-কে নিরপেক্ষ চল $\mathbf{H}$ ও T-এর অপেক্ষক ধরা হইয়াছে।

যেহেতু $d\text{H}$ একটি সম্পূর্ণ অবকল সেই কারণে

$$\left(\frac{\partial \text{T}}{\partial \mathbf{H}}\right)_S = -\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \text{S}}\right)_{\mathbf{H}} \quad \cdots \quad (9\cdot43)$$

অনুরূপভাবে $d\text{G}$ একটি সম্পূর্ণ অবকল বলিয়া

সুতরাং $$\left(\frac{\partial \text{S}}{\partial \mathbf{H}}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \text{T}}\right)_{\mathbf{H}} \quad \cdots \quad (9\cdot44)$$

সমীকরণ (9·43) এবং (9·44) প্রকৃতপক্ষে চুম্বকীয় তন্ত্রের জন্য ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ। ম্যাক্সওয়েলের দ্বিতীয় ও চতুর্থ সমীকরণে V-এর স্থলে $-\mathbf{M}$ এবং P-এর পরিবর্তে $\mathbf{H}$ লিখিলে সরাসরি উপরের সমীকরণ-দুইটিতে পৌঁছানো যায়। সমীকরণ-দুইটির যে-কোনটির সাহায্যে রুদ্ধতাপ চৌম্বকীকরণে উষ্ণতার পরিবর্তন হিসাব করা যায়।

সমীকরণ (9·44) হইতে

$$\text{S}(\mathbf{H}, \text{T}) - \text{S}(0, \text{T}) = \int_0^{\mathbf{H}} \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \text{T}}\right)_{\mathbf{H}} d\mathbf{H}$$

প্যারাচুম্বকীয় তন্ত্রের জন্য অবস্থার সমীকরণ $\mathbf{M} = \frac{\text{K}_0 \text{V}\mathbf{H}}{\text{T}}$, এবং এই কারণে—

$$\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \text{T}}\right)_{\mathbf{H}} = -\frac{\text{K}_0 \text{V}\mathbf{H}}{\text{T}^2} = -\frac{\mathbf{H}}{\text{T}}\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}\right)_T$$

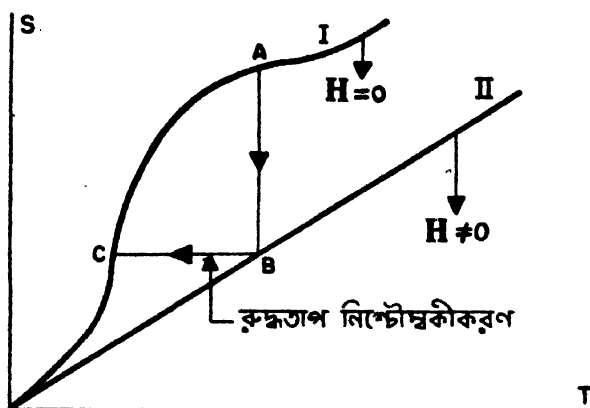
$$\therefore \quad \text{S}(\mathbf{H}, \text{T}) - \text{S}(0, \text{T}) = -\int \frac{\mathbf{H}}{\text{T}} \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}\right)_T d\mathbf{H}$$

$$= -\frac{1}{\text{T}} \int \mathbf{H}\, d\mathbf{M}_T \quad \cdots \quad (9\cdot45)$$

সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় চৌম্বকীকরণে চৌম্বক পদার্থ পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে তাপ-বিনিময় করে এবং

$$\Delta \text{Q} = \text{T}\Delta \text{S} = -\int \mathbf{H} d\mathbf{M} \quad \cdots \quad (9\cdot46)$$

স্থির উষ্ণতায় চৌম্বকীকরণে তন্ত্র পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে তাপ বর্জন করে এবং ফলে চৌম্বক পদার্থের এন্ট্রপি হ্রাস পায়। এইবার চৌম্বক পদার্থকে বিচ্ছিন্ন করিয়া চৌম্বক বল উৎক্রমনীয় উপায়ে তুলিয়া লইলে এন্ট্রপির আর কোন পরিবর্তন

হইবে না। প্রারম্ভিক ও অন্তিম দুইটি অবস্থাতেই $\mathbf{H}=0$ কিন্তু প্রারম্ভিক অবস্থাতে এনট্রপি বেশী এবং ঐ সময়ে উষ্ণতাও বেশী। চিত্র (9·5)-এর

চিত্র 9·5

সাহায্যে এই পরিবর্তনকে বুঝানো হইয়াছে। I-চিহ্নিত লেখটির উপর উপর A ও C বিন্দু প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থা নির্দেশ করে। সমোষ্ণ চৌম্বকীকরণের পরের অবস্থা II-চিহ্নিত লেখ-র উপর B বিন্দু দ্বারা নির্দিষ্ট হইয়াছে। মনে করি, প্রারম্ভিক ও অন্তিম উষ্ণতা T ও T′ (T′ < T)।

$$S(\mathbf{H},\ T)=S(0,\ T)+\int_0^{\mathbf{H}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}d\mathbf{H} \tag{9·47}$$

পক্ষান্তরে $S(0,\ T')=S(\mathbf{H},\ T)$ (9·48)

কিন্তু $S(0,\ T)-S(0,\ T')=\int_{T'}^{T}\frac{C_{\mathbf{H}}}{T}dT$ (9·49)

সমীকরণ (9·47), (9·48) ও (9·49)-এর সাহায্যে

$$\int_{T'}^{T}\frac{C_{\mathbf{H}}}{T}dT=-\int_0^{\mathbf{H}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathbf{H}}d\mathbf{H}$$

অথবা, $T-T'=\int_0^{\mathbf{H}}- \qquad d\mathbf{H}$ (9·50)

$\therefore \qquad \Delta T=-\frac{K_0 V}{C_{\mathbf{H}}T}\int_0^{\mathbf{H}}\mathbf{H}d\mathbf{H}$ (9·51)

K_0 কুরী-ধ্রুবক এবং $\overline{C}_H$ উল্লিখিত উষ্ণতা ব্যবধানে C_H-এর গড়। বিশেষভাবে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে,

1. শীতলীকরণের এই পদ্ধতি দুইটি পর্যায়ে সম্পূর্ণ হয়—

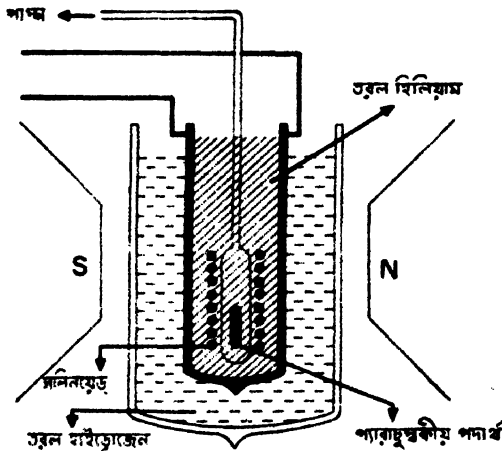
(*a*) সমোষ্ণ চৌম্বকীকরণ—চৌম্বক বলক্ষেত্রের মধ্যে প্যারাচৌম্বক পদার্থকে রাখিবার ফলে উহা চুম্বকে পরিণত হয় এবং একই সঙ্গে তাপ উৎপন্ন হয়। উৎপন্ন তাপ পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে পরিবাহিত হয়, এমন ব্যবস্থা থাকে।

(*b*) রুদ্ধতাপ নিশ্চৌম্বকীকরণ—রুদ্ধতাপ অবস্থায় চৌম্বক বল তুলিয়া লইলে প্যারাচৌম্বক পদার্থের উষ্ণতা হ্রাস পায়।

2. সমীকরণ (9·51) হইতে বলা যায় $\Delta T \propto \dfrac{1}{T}$—অর্থাৎ প্রাথমিক উষ্ণতা যত কম হইবে উষ্ণতা ততই বেশী হ্রাস পাইবে। অন্য একটি কারণেও প্রাথমিক উষ্ণতা খুব কম হওয়া বাঞ্ছনীয়—কম উষ্ণতায় C_H-এর মান খুব কম, ইহার ফলে উষ্ণতা উল্লেখযোগ্যভাবে হ্রাস পায়।

3. বস্তুতঃ C_H উষ্ণতা ও চুম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা দুয়েরই উপর নির্ভর করে। সমীকরণ (9·51)-তে C_H-কে H-নিরপেক্ষ ধরা হইয়াছে। সেই কারণে ঐ সমীকরণটির সাহায্যে উষ্ণতা পরিবর্তনের সঠিক হিসাব করা সম্ভব নয়।

স্বাভাবিক উষ্ণতায় H কয়েক হাজার গাউস (gauss) হওয়া সত্ত্বেও ΔT খুবই সামান্য হইবে—যেমন, প্রাথমিক উষ্ণতা $300°K$ এবং $H = 100$k-gauss হইলে $\Delta T = {\cdot}001°K$। চৌম্বকীকরণের পূর্বেই প্যারাচুম্বক পদার্থকে যথেষ্ট শীতল অবস্থায় লইয়া যাওয়ার পরে (প্রাথমিক উষ্ণতা কয়েক ডিগ্রি কেল্‌ভিন মাত্র) পরীক্ষাটি সম্পন্ন হইলে উষ্ণতা উল্লেখযোগ্যভাবে হ্রাস পায়। কিন্তু অধিকাংশ প্যারাচৌম্বক পদার্থের ক্ষেত্রে কুরী-উষ্ণতা পরম শূন্যের অনেক উপরে এবং সেই কারণে অত কম উষ্ণতায় কুরী সূত্র প্রযোজ্য নয়। গ্যাডোলিনিয়াম সালফেট প্যারাচুম্বকীয় লবণের কুরী-উষ্ণতা প্রায় $1°K$—সেই কারণে প্রথমেই উহাকে যথেষ্ট শীতল করিয়া (প্রাথমিক উষ্ণতা $2°$ বা $3°K$) পরীক্ষাটি করা হইলে উষ্ণতা যথেষ্ট পরিমাণে হ্রাস পাইবে। গিয়াক (Giauque) ও ম্যাকডুগাল (MacDougall) এই পদ্ধতিতে সর্বপ্রথম গ্যাডোলিনিয়াম সালফেটকে ${\cdot}5°K$ পর্যন্ত শীতল করিতে সক্ষম হন। উহাদের পরীক্ষার পদ্ধতিটি সংক্ষেপে বর্ণনা করা হইল।

গ্যাডোলিনিয়াম সালফেটের গুঁড়াকে মণ্ডলাকারে অ্যালুমিনিয়ামের সরু নলের মধ্যে ঢুকাইয়া নলটিকে হিলিয়াম গ্যাসে ভর্তি করা হয়। নলটি একটি পাম্পের সহিত যুক্ত। ইচ্ছামত নলটি হইতে গ্যাস বাহির করা যাইতে পারে এবং গ্যাসের চাপ মাপিবার জন্য ম্যানোমিটারের ব্যবস্থা আছে। অ্যালুমিনিয়ামের নলটি তরল হিলিয়ামের পাত্রে (উষ্ণতা $1^\circ K$) ডুবানো থাকে। হিলিয়ামের পাত্রটি তরল হাইড্রোজেন তাপ-স্থাপীর মধ্যে বসানো। এই ব্যবস্থাটিকে শক্তিশালী তড়িৎ-চুম্বকের মেরুদ্বয়ের মধ্যে স্থাপন করা হয়। চুম্বকটিকে চালু করিলে অ্যালুমিনিয়াম পাত্রের অভ্যন্তরে হিলিয়াম গ্যাস উত্তপ্ত হইবে এবং ঐ গ্যাস কর্তৃক উৎপন্ন তাপ তরল হিলিয়াম পাত্রে পরিবাহিত হইবে। কিছু সময় পরে গ্যাডোলিনিয়াম সালফেট রাখা নলটিকে পাম্পের সাহায্যে গ্যাস-শূন্য করা হইবে। তড়িৎ-চুম্বকটিকে (ধীরে)

চিত্র 9·6

বন্ধ করিয়া দিলে প্যারাচৌম্বক লবণের উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। গ্যাডোলিনিয়াম সালফেটের চৌম্বকগ্রাহিতা মাপিয়া কুরী সূত্রের সাহায্যে উহার উষ্ণতা হিসাব করা হইবে। চৌম্বক গ্রাহিতা মাপিবার জন্য ব্যবহৃত সলেনয়েডের (solenoid) মুখ্য ও গৌণ কুণ্ডলী (primary and secondary coils) তরল হিলিয়ামের পাত্রে ডুবানো থাকে। পরীক্ষার বন্দোবস্ত চিত্র (9·6)-এ দেখানো হইয়াছে।

উল্লেখ করা যায় কুরী-উষ্ণতার কমে কুরী সূত্র বস্তুতঃ একটি স্থূল সমীকরণ।

সেই কারণে কুরী সূত্রের সাহায্যে উষ্ণতা স্থির করিলে তাহা কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতা নির্দেশ করিবে না। উষ্ণতার এই পাঠ-কে ($T^* = K_o/k$) চুম্বকীয় স্কেলে উষ্ণতার পাঠ বলা হয়। কেল্‌ভিন স্কেলের সঙ্গে ইহার পার্থক্য সামান্য। গিয়াক-ম্যাকডুগালের প্রথম পরীক্ষায় প্রারম্ভিক উষ্ণতা ছিল $T = 1{\cdot}36°K$; $H = 8 \times 10^3$ gauss এবং অন্তিম উষ্ণতা হইয়াছিল $\cdot 25°K$। পরবর্তীকালে লোহ-ক্রোমিয়াম-অ্যালাম, ক্রোমিয়াম-পটাস-অ্যালাম ইত্যাদি অজৈব রাসায়নিক যৌগ ব্যবহার করিয়া $\cdot 001°K$ পর্যন্ত পৌঁছানো সম্ভব হইয়াছে। প্রসঙ্গতঃ উল্লেখ করা যায় যে, 'নিউক্লিয়ার ডিম্যাগনেটাইজেশানের' (nuclear demagnetisation) সাহায্যে 10^{-6} °K পর্যন্ত পৌঁছানো যাইতে পারে।

রুদ্ধতাপ নিশ্চৌম্বকীকরণে উষ্ণতা হ্রাসের ব্যাখ্যা—প্যারা-চৌম্বকীয় কঠিন পদার্থের এন্‌ট্রপিকে পৃথক্‌ভাবে দুইটি অংশে চিন্তা করা যায়—(i) তাপীয় অংশ (ii) চুম্বকীয় অংশ। চৌম্বক বলক্ষেত্রে পারমাণবিক চুম্বক অক্ষগুলি বলক্ষেত্রের দিক্ বরাবর বিন্যস্ত হওয়ার ফলে চৌম্বকীকরণ সম্ভব হয়। এই শৃঙ্খলাপূর্ণ অবস্থায় এন্‌ট্রপির চুম্বকীয় অংশ হ্রাস পাইবে (চিত্র 9·5-এ স্থির উষ্ণতায় এন্‌ট্রপির পরিবর্তন AB)। বলক্ষেত্রের প্রাবল্য হ্রাস করিলে পারমাণবিক চুম্বকগুলি পুনরায় বিক্ষিপ্ত হইয়া পড়ে। ফলে, এন্‌ট্রপির চুম্বকীয় অংশ বৃদ্ধি পায়। রুদ্ধতাপ (উৎক্রমনীয়) নিশ্চৌম্বকীকরণে মোট এন্‌ট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না (চিত্র 9·5-এ BC)—ফলে এন্‌ট্রপির তাপীয় অংশ হ্রাস পাইবে। এন্‌ট্রপির তাপীয় অংশ হ্রাস পাওয়ায় পরমাণুগুলির তাপীয় বিক্ষিপ্ত গতি (random thermal motion) কমিয়া যাইবে বা উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। এন্‌ট্রপির দুইটি অংশের পার্থক্য খুব বেশী না হইলে তবেই এই ব্যাখ্যা গ্রহণযোগ্য হইবে। উষ্ণতা খুব কম হইলে তবেই ইহা হইতে পারে।

উদাহরণ। রুদ্ধতাপ নিশ্চৌম্বকীকরণ পরীক্ষায় কোন প্যারাচৌম্বক পদার্থকে $3°K$ উষ্ণতায় রাখিয়া চৌম্বক ক্ষেত্রের তীব্রতা 10k-gauss পর্যন্ত বাড়াইবার পরে সম্পূর্ণরূপে তুলিয়া লওয়া হইল। প্যারাচুম্বকীয় পদার্থটি কুরী সূত্র অনুসরণ করে এবং উহার কুরী ধ্রুবক ·05 C.G.S. units/gm, চৌম্বক ক্ষেত্রের নির্দিষ্ট তীব্রতায় উহার আপেক্ষিক তাপ ·1 cal/gm, —অন্তিম উষ্ণতা স্থির কর।

$$\Delta T = -\frac{K_o V}{2C_H T} H^2$$

উপরের সমীকরণে K_0 হইল একক আয়তনের জন্য কুরী ধ্রুবক এবং $\overline{C}_H$ উষ্ণতা ব্যবধানে তাপগ্রাহিতার গড়।

$$\text{অন্যভাবে,} \quad \Delta T = -\frac{K_0 m}{2\overline{C}_H \rho T} H^2$$

$$= -\frac{K_0/\rho}{2T\frac{\overline{C}_H}{m}} H^2 = \frac{-K_0'}{2Tc_H} H^2$$

ρ প্যারাচুম্বকীয় পদার্থের ঘনত্ব এবং $K_0' = (K_0/\rho)$ হইল একক ভরের জন্য কুরী ধ্রুবক, প্রশ্নে উষ্ণতা পরিবর্তনে আপেক্ষিক তাপের কোন পরিবর্তন হয় না ধরা হইয়াছে।

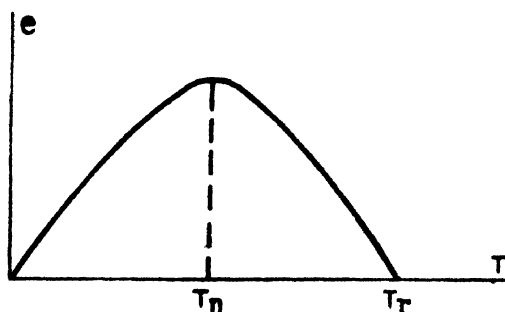
$$\Delta T = \frac{-\cdot05 \times (10{,}000)^2}{2 \times 3 \times \cdot10 \times 4\cdot2 \times 10^7} = -\cdot21°K$$

অন্তিম উষ্ণতা হইবে $(3 - \cdot21)°K = 2\cdot79°K$

9·5. তাপ-তড়িৎ (Thermo-electricity) :

তাপ শক্তি হইতে সরাসরি তড়িৎ শক্তি পাওয়া গেলে তাহাকে তাপ-তড়িৎ বলা বলা হয়। এ সম্পর্কে কয়েকটি পরীক্ষার উল্লেখ করা হইল।

(*a*) সিবেক ক্রিয়া (Sebeck effect)—ভিন্ন পদার্থে তৈয়ারী দুইটি পরিবাহীর সন্ধিদ্বয় (junctions) একই উষ্ণতায় থাকিলে পরিবাহীতে

চিত্র 9·7

তড়িৎ-প্রবাহ থাকিবে না। কিন্তু সন্ধিদ্বয়ের উষ্ণতা পৃথক্ হইলে বর্তনীতে প্রবাহের সৃষ্টি হইবে। উষ্ণতার তারতম্যের দরুন সন্ধিদ্বয়ে ভিন্ন মাপের

বিপরীতমুখী দুইটি তড়িচ্চালক বল ক্রিয়া করে এবং ফলে বর্তনীতে মোটের উপর একটি তড়িচ্চালক বল সক্রিয় থাকে। বর্তনীতে মোট তড়িচ্চালক বলকে তাপ-তড়িচ্চালক বল বলে। সিবেক সর্বপ্রথম তাপ-তড়িতের প্রকৃতি সম্পর্কে পরীক্ষা করেন। পরীক্ষার সিদ্ধান্ত চিত্র (9·7)-এ দেখানো হইয়াছে।

(*b*) **পেল্টিয়ার ক্রিয়া** (Peltier effect)—পেল্টিয়ারের পরীক্ষায় সিবেক ক্রিয়ার বিপরীত ঘটনা লক্ষ্য করা যায়। দুইটি ভিন্ন পরিবাহীর বর্তনীতে তড়িৎ-প্রবাহ পাঠাইলে সন্ধিদ্বয়ে উষ্ণতার পার্থক্য হইবে। তাপযুগ্মে (thermo couple) কোন নির্দিষ্ট দিকে তাপ-তড়িৎ-প্রবাহ চালাইতে একটি বিশেষ সন্ধিকে উত্তপ্ত রাখা দরকার। ঐ একই দিকে কোষের সাহায্যে তড়িৎ-প্রবাহ চালাইলে দেখা যাইবে যে, সিবেক পরীক্ষার উত্তপ্ত সন্ধিটি শীতল হইয়াছে এবং ঐ পরীক্ষার শীতল সন্ধিটি উত্তপ্ত হইয়াছে। একটি সন্ধি হইতে তাপ-গ্রহণে এবং অন্য সন্ধিতে তাপ-বর্জনে ইহা সম্ভব হইতেছে। প্রবাহের দিক্ পরিবর্তনে উত্তপ্ত সন্ধিটি শীতল এবং শীতল সন্ধিটি উত্তপ্ত হইবে। পেল্টিয়ার ক্রিয়া এই কারণে একটি উৎক্রমনীয় প্রক্রিয়া।

পেল্টিয়ার গুণাংক (Peltier coefficient)—কোন সন্ধিতে একক পরিমাণ তড়িৎ-চালনা করিতে যে কার্যের প্রয়োজন হয়, তাহাকে ঐ উষ্ণতায় তাপযুগ্মের পেল্টিয়ার গুণাংক বলা হইবে। পেল্টিয়ার গুণাংককে ঐ সন্ধির তড়িচ্চালক বলও বলা যাইতে পারে।

টমসন (Thomson) প্রথম লক্ষ্য করেন যে, তাপযুগ্মে সন্ধি-দুইটি ব্যতীত অন্যত্র তড়িচ্চালক বল সক্রিয় থাকে। মনে করি, সন্ধিদ্বয়ের উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 ও T_2 [$T_2 > T_1$], এবং পেল্টিয়ার গুণাংক যথাক্রমে π_1 ও π_2। বর্তনীতে মোট তড়িচ্চালক বল,

$$e = \pi_2 - \pi_1 \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}52)$$

$T_2 > T_1$ এবং সেই কারণে $\pi_2 > \pi_1$; এবং ঐ সঙ্গে স্মরণ থাকে যে, সন্ধিদ্বয়ে তড়িচ্চালক বল বিপরীতমুখী। বর্তনীতে q পরিমাণ তড়িৎ প্রবাহিত হইলে সন্ধিদ্বয়ে যথাক্রমে $\pi_1 q/J = Q_1$ এবং $\pi_2 q/J = Q_2$ তাপ-বিনিময় হইবে। প্রকৃতপক্ষে একটি সন্ধি হইতে তাপ গৃহীত হয় এবং অন্য সন্ধিতে তাপ নিক্ষিপ্ত হইয়া থাকে। ইহা ব্যতীত বর্তনীতে তড়িৎ-প্রবাহের কারণে জুলের সূত্র অনুযায়ী অনুৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে তাপ উৎপন্ন হইবে। অনুৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে উৎপন্ন তাপ যেহেতু প্রবাহমাত্রার বর্গানুপাতিক

সেই কারণে প্রবাহমাত্রা হ্রাস করিলে ($i \rightarrow 0$) ইহার পরিমাণ খুবই সামান্য হইবে। এইভাবে তড়িৎ-আধান বর্তনীতে একটিবার ঘুরিয়া আসিলে একটি উৎক্রমনীয় চক্র সম্পূর্ণ হইবে।

দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে এই উৎক্রমনীয় চক্রে

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

অথবা $$\frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \cdots \quad (9{\cdot}53)$$

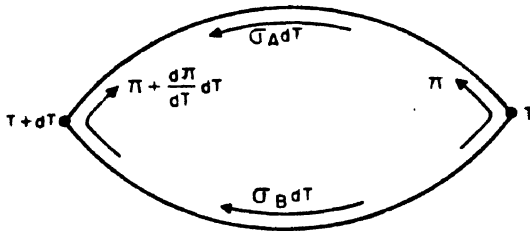
Q_1 ও Q_2-এর মধ্যে একটি ধনাত্মক এবং অন্যটি ঋণাত্মক রাশি। উপরের সমীকরণ হইতে দেখা যায়

$$\frac{\pi_2 - \pi_1}{\pi_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \text{ অথবা } e = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \pi_1 \quad \cdots \quad (9{\cdot}54)$$

শীতল সন্ধিটির উষ্ণতা স্থির থাকিলে বর্তনীতে তড়িচ্চালক বল সন্ধিদ্বয়ের উষ্ণতা-পার্থক্যের সমানুপাতিক। ইহা সিবেকের পরীক্ষার সিদ্ধান্তের সঙ্গে সঙ্গতিপূর্ণ নয়। এই কারণে অনুমান করা যায় যে, সন্ধিদ্বয় ব্যতীত বর্তনীর অন্যত্র তড়িচ্চালক বল সক্রিয়।

(c) **টমসন ক্রিয়া** (Thomson effect)—এই তড়িচ্চালক বল সম্পর্কে টমসন প্রথম আলোকপাত করেন। একই পরিবাহীর দুই প্রান্ত ভিন্ন উষ্ণতায় থাকিলে অর্থাৎ কোন পরিবাহীর দৈর্ঘ্য বরাবর উষ্ণতা-অবক্রম (temperature gradient) বর্তমানে পরিবাহীর দুইটি বিন্দুর মধ্যে তাপ-তড়িচ্চালক বল ক্রিয়া করে। তড়িৎ-প্রবাহ এই তড়িচ্চালক বলের অভিমুখী হইলে পরিবাহী তাপ বর্জন করিবে। পক্ষান্তরে তড়িৎ-প্রবাহ এই তড়িচ্চালক বলের বিপরীতমুখী হইলে পরিবাহী তাপ গ্রহণ করিবে।

টমসন গুণাংক (Thomson coefficient)—পরিবাহীতে 1° উষ্ণতার পার্থক্যে একক পরিমাণ তড়িৎ-চালনা করিতে যে কার্যের প্রয়োজন তাহাকে ঐ পরিবাহীর টমসন গুণাংক বলে। উষ্ণতর বিন্দু উচ্চ বিভবে এবং শীতলতর বিন্দু নিম্ন বিভবে থাকিলে টমসন গুণাংক ধনাত্মক রাশি বলিয়া গণ্য হইবে। বিপরীতক্রমে পরিবাহীতে শীতলতর বিন্দু উচ্চ বিভবে থাকিলে উহা ঋণাত্মক রাশি ধরা হইবে।

তাপযুগ্মে মোট তাপ-তড়িচ্চালক বল (Net thermo e.m.f. in a thermo couple)—মনে করি A এবং B দুইটি ভিন্ন পরিবাহী এবং উহাদের সন্ধিদ্বয়ের উষ্ণতা যথাক্রমে T ও $(T+dT)$। ঐ পরিবাহীদ্বয়ের সন্ধিতে তড়িচ্চালক বল B হইতে A অভিমুখে ক্রিয়া করে। ঐ তাপযুগ্মে T উষ্ণতার সন্ধিতে পেল্টিয়ার গুণাংক π এবং $(T+dT)$ উষ্ণতাতে $\pi+\frac{d\pi}{dT}dT$। পরিবাহীদ্বয়ে টমসন গুণাংক যথাক্রমে σ_A ও σ_B এবং উহাদের প্রত্যেকেই ধনাত্মক রাশি।

চিত্র 9·8

চিত্র (9·8)-এ তাপযুগ্মের বিভিন্ন অংশে তাপ-তড়িচ্চালক বল দেখানো হইয়াছে।

বর্তনীতে মোট তাপ-তড়িচ্চালক বল

$$de=\pi+\frac{d\pi}{dT}dT-\sigma_A dT-\pi+\sigma_B dT$$

$$=\frac{d\pi}{dT}dT-(\sigma_A-\sigma_B)\,dT \qquad \cdots \qquad (9·55a)$$

শীতল সন্ধির উষ্ণতা T_1 ও উষ্ণতর সন্ধির উষ্ণতা T_2 হইলে তাপযুগ্মে মোট তাপ-তড়িচ্চালক বল

$$e=\pi_2-\pi_1-\int_{T_1}^{T_2}(\sigma_A-\sigma_B)dT \qquad \cdots \qquad (9·55b)$$

π_2 ও π_1 যথাক্রমে T_1 ও T_2 উষ্ণতায় পেল্টিয়ার গুণাংক। A ও B পরিবাহীর তাপ-যুগ্মের তাপ-তড়িৎ-ক্ষমতা (thermo-electric power) হইবে

$$P=\frac{de}{dT}=\frac{d\pi}{dT}-(\sigma_A-\sigma_B) \qquad \cdots \qquad (9·56)$$

বর্তনীতে প্রবাহ i [$i \to 0$] খুব অল্প সময় dt-র জন্য চালিতে দেওয়া হইলে প্রবাহিত তড়িৎ $dq = idt$। এজন্য সন্ধিদ্বয় ও পরিবাহীতে তাপ-বিনিময় হইবে—

(i) $T+dT$ উষ্ণতার সন্ধি হইতে গৃহীত তাপ $\left(\pi + \frac{d\pi}{dT}dT\right)dq/J$

(ii) পরিবাহী A-তে নিক্ষিপ্ত তাপ $\sigma_A dT dq/J$

(iii) T উষ্ণতার সন্ধিতে নিক্ষিপ্ত তাপ $\pi\ dq/J$

এবং (iv) পরিবাহী B হইতে গৃহীত তাপ $\sigma_B dT dq/J$

পরিবাহীর রোধ খুব কম হইলে, প্রবাহমাত্রা এবং প্রবাহকাল খুব সামান্য হইলে, অনুৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে উৎপন্ন তাপ উল্লিখিত তাপের তুলনায় খুবই কম হইবে। সেই কারণে এই আবর্তনকে একটি উৎক্রমনীয় চক্র হিসাবে চিন্তা করিতে পারি। দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে উৎক্রমনীয় চক্রে,

$$\frac{\left(\pi + \frac{d\pi}{dT}dT\right)dq}{T+dT} - \frac{\sigma_A dT dq}{T+\frac{dT}{2}} - \frac{\pi dq}{T} + \frac{\sigma_B dT dq}{T+\frac{dT}{2}} = 0 \qquad \cdots \quad (9{\cdot}57)$$

অথবা
$$\frac{T\frac{d\pi}{dT} - \pi}{T(T+dT)} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T+\frac{dT}{2}}$$

পরিবাহী A ও B প্রত্যেকেরই এক প্রান্তের উষ্ণতা T এবং অন্য প্রান্তের উষ্ণতা $T+dT$—এই কারণে গড় উষ্ণতা $T+dT/2$। T-এর তুলনায় dT খুবই সামান্য হইলে হরের dT সমন্বিত পদগুলিকে বাদ দেওয়া যাইতে পারে। এই অবস্থায় উপরের সমীকরণটিকে লেখা যায়—

$$\frac{T\frac{d\pi}{dT} - \pi}{T^2} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T}$$

অথবা,
$$\frac{d\pi}{dT} - \frac{\pi}{T} = \sigma_A - \sigma_B \qquad \cdots \quad (9{\cdot}58)$$

$$\text{বা,}\quad \pi = T\left[\frac{d\pi}{dT} - (\sigma_A - \sigma_B)\right]$$

$$= T\frac{de}{dT} = TP \qquad \cdots \qquad (9\text{·}59)$$

[সমীকরণ (9·56)-এর সাহায্যে]

সমীকরণ (9·58)-কে লেখা যায়

$$\sigma_A - \sigma_B = \frac{d\pi}{dT} - \frac{\pi}{T} = T\frac{d}{dT}\left(\frac{\pi}{T}\right)$$

$$\text{অথবা,}\quad \sigma_A - \sigma_B = T\frac{dP}{dT} = T\frac{d^2e}{dT^2} \qquad \cdots \qquad (9\text{·}60)$$

পরিবাহী B সীসা (Pb) হইলে, $\sigma_B = 0$ এবং $\sigma_A - \sigma_B = \sigma_A$

9·6. উৎক্রমণীয় কোষের তড়িচ্চালক বল (E.M.F. of a reversible cell) :

উৎক্রমনীয় তড়িৎ কোষকে তাপগতীয় তন্ত্র বিবেচনা করিবার সপক্ষে পূর্বেই যুক্তি দেখানো হইয়াছে। তাপগতিতত্ত্বের প্রয়োগে কোষের তড়িচ্চালক বল হিসাব করিবার পূর্বে আমরা একটি উৎক্রমনীয় কোষের কার্যপদ্ধতি সংক্ষেপে আলোচনা করিব।

ড্যানিয়েল কোষ বস্তুতঃ একটি উৎক্রমনীয় কোষ। ঐ কোষটির গঠনে, একটি কাঁচের পাত্রের মধ্যে অন্য একটি সচ্ছিদ্র পাত্র থাকে। এই সচ্ছিদ্র পাত্রে একটি দস্তার দণ্ড এবং লঘু সালফিউরিক অ্যাসিড দ্রবণ অথবা $ZnSO_4$ দ্রবণ রাখা হয়। বাহিরে কাঁচের পাত্রে একটি তামার দণ্ড বা পাত সম্পৃক্ত তুঁতের দ্রবণে (saturated $CuSO_4$ soln.) ডুবানো থাকে। বহির্বর্তনীতে ঐ কোষের সাহায্যে তড়িৎ-প্রবাহ সৃষ্টি করিলে কোষের অভ্যন্তরে Zn ও H_2SO_4-এর বিক্রিয়ায় H_2 উৎপন্ন হয় এবং $CuSO_4$ বিশ্লেষিত হইয়া দণ্ডের গায়ে Cu হিসাবে জমা হয়। বহিঃস্থ একটি কোষের সাহায্যে ড্যানিয়েল কোষের অভ্যন্তরে বিপরীত দিকে একই পরিমাণ তড়িৎ প্রবাহিত হইলে উহা পুনরায় প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসিবে। এই সময়ে একই পরিমাণে তামা দ্রবণে যায় [$CuSO_4$ হিসাবে], এবং দস্তা দণ্ডের গায়ে জমা হয়। তড়িৎ-প্রবাহে ড্যানিয়েল কোষের অভ্যন্তরে বিক্রিয়া হইবে—

সচ্ছিদ্র ঢাকনির পাত্রে—$Zn + H_2SO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4 + 2H^+ + 2e^-$

হাইড্রোজেন আয়ন ও ইলেকট্রন সচ্ছিদ্র পাত্রের ভিতর দিয়া $CuSO_4$ দ্রবণে প্রবেশ করে এবং সেখানে বিক্রিয়া ঘটায়।

কাঁচের পাত্রে বিক্রিয়া হইবে—$2H^{+} + CuSO_4 \rightleftharpoons H_2SO_4 + Cu^{++}$

এবং তামার পাতে বিক্রিয়া $Cu^{++} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$

অন্য যে-কোন মুখ্য কোষের মতো ড্যানিয়েল কোষেও তাপ-উদ্‌গারী (exothermic) বিক্রিয়া হইবে। মনে করি n তুল্যাঙ্ক-ভর (gram-equivalent) দস্তা দ্রবণে যাওয়ায় এবং n তুল্যাঙ্ক-ভর তামা পাতে জমা হওয়ায় মোট বিক্রিয়া তাপ $-\Delta H$ [তাপ উদ্‌গিরণের কারণে ঋণাত্মক চিহ্ন ব্যবহৃত হইয়াছে]। এই বিক্রিয়া কালে nF [F = 1 ফ্যারাডে] তড়িৎ চালিত হয়।

প্রথম সূত্র অনুসারে

$$nFE = -J\Delta H$$

অথবা
$$E = -\frac{J\Delta H}{nF} \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}61)$$

প্রতি গ্রাম-অণু $ZnSO_4$-এর সংগঠন-তাপ (heat of formation) 37,730 ক্যালরি এবং $CuSO_4$-এর প্রতি গ্রাম-অণুর বিভাজন-তাপ (heat of decomposition) 12,400 ক্যালরি। দুইটি ক্ষেত্রেই তাপ উদ্‌গিরণ হইবে। তামা ও দস্তা উভয়েরই যোজ্যতা (valency) দুই, এবং সেই হিসাবে বলা যায় 2F তড়িৎ-প্রবাহে কোষের অভ্যন্তরে রাসায়নিক বিক্রিয়ায়, মোট তাপ উদ্‌গিরণ হইবে 50,130 ক্যালরি। সমীকরণ (9·61)-তে ΔH-এর ঐ মান বসাইলে,

$$E = \frac{4{\cdot}18 \times 50{,}130}{2 \times 96{,}500} = 1{\cdot}09 \text{ ভোল্ট}$$

বস্তুতঃ ইহা ড্যানিয়েল কোষের তড়িচ্চালক বলের সমান ($E = 1{\cdot}08$ ভোল্ট)। হেল্‌মহোৎজ সর্বপ্রথম এই বিষয়ে আলোকপাত করেন যে, একান্ত আকস্মিক ভাবেই এই মিল সম্ভব হইয়াছে। কোষের তড়িচ্চালক বল মুখ্যতঃ বিক্রিয়া-তাপের উপর নির্ভরশীল, কিন্তু সেই সঙ্গে তাপ-তড়িচ্চালক বল-ও (thermal e.m.f.) বর্তমান। ড্যানিয়েল কোষের ক্ষেত্রে তড়িচ্চালক বলের উষ্ণতা-গুণাংক (temperature coefficient of e.m.f.) খুব কম হওয়ার কারণে তড়িচ্চালক বলের বিশেষ কোন তারতম্য হয় না।

উৎক্রমনীয় তড়িৎ কোষের ক্ষেত্রে তাপগতীয় চল হইতেছে উষ্ণতা T, তড়িচ্চালক বল E, এবং তড়িৎ-আধান q। বহির্বর্তনীতে ধনাত্মক পাত

হইতে ঋণাত্মক পাতে ধনাত্মক তড়িৎ প্রবাহিত হয় ; এই কারণে প্রবাহিত তড়িৎ ঋণাত্মক রাশি বিবেচিত হইবে। তড়িৎ প্রবাহকালে কোষ কর্তৃক সম্পাদিত কার্য $\Delta W = -E dq$। রাসায়নিক তন্ত্রের সমীকরণে $P = -E$ এবং $V = q$ ধরিলে উৎক্রমনীয় কোষের প্রতিষঙ্গী সমীকরণ (corresponding equation) পাওয়া যায়। উৎক্রমনীয় কোষের জন্য প্রথম $T-dS$ সমীকরণ হইবে (সমীকরণ 8·24 দ্রষ্টব্য)

$$TdS = C_q dT - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_q dq \quad \cdots \quad (9\cdot62)$$

তড়িৎ-কোষের দ্রবণ সম্পৃক্ত অবস্থায় থাকিলে তড়িচ্চালক বল কেবলমাত্র উষ্ণতার উপর নির্ভর করিবে এবং ঐ অবস্থায় $(\partial E/\partial T)_q = dE/dT$

$$\therefore \; TdS = C_q dT - T\frac{dE}{dT}dq$$

স্থির উষ্ণতায় তড়িৎ চালনা কালে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে কোষ তাপ-বিনিময় করে এবং,

$$\Delta Q = -T\frac{dE}{dT}dq$$

পারিপার্শ্বিক মাধ্যমকে তাপ দেওয়া হয় বলিয়া ঋণাত্মক চিহ্ন আসিতেছে। এক্ষেত্রে আন্তর-শক্তির পরিবর্তন

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = \left(E - T\frac{dE}{dT}\right)\Delta q$$

তড়িৎ-প্রবাহের সময় কোষের অভ্যন্তরে চাপ স্থির থাকে এবং আয়তনেরও বিশেষ কোন পরিবর্তন হয় না। এই অবস্থায় এন্‌থ্যাল্‌পি বা মোট তাপের পরিবর্তন $\Delta H = \Delta U$

$$\therefore \quad \Delta H = \left(E - T\frac{dE}{dT}\right)\Delta q$$

অথবা $$E = \frac{\Delta H}{\Delta q} + T\frac{dE}{dT} \quad \cdots \quad (9\cdot63)$$

কোষে ব্যবহৃত পাত-দুইটির প্রত্যেকটির যোজ্যতা n হইলে nF পরিমাণ তড়িৎ চালনা করিবার সময় কোষের তড়িৎদ্বার-দুইটিতে রাসায়নিক বিক্রিয়ায় এক গ্রাম-অণু করিয়া মোলের পরিবর্তন হইবে। এই সময়ের এন্‌থ্যাল্‌পির

পরিবর্তনকে বিক্রিয়া তাপ (heat of reaction) বলা হয়। বিক্রিয়া তাপ $\Delta H(R)$-কে সাধারণতঃ ক্যালরিতে লেখা হয় এবং $\Delta H(R)=\Delta H/J$, এই সঙ্গে $-\Delta q = n\mathbf{F}$ লিখিলে,

$$E = -\frac{J\Delta H(R)}{n\mathbf{F}} + T\frac{dE}{dT} \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}63a)$$

সমীকরণ (9·63) ও (9·63a) উভয়কেই হেল্‌মহোৎজের সমীকরণ বলা হয়। হেল্‌মহোৎজই সর্বপ্রথম উৎক্রমনীয় কোষের তড়িচ্চালক বলকে সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করেন। হেল্‌মহোৎজের মূল প্রস্তাবটি এই যে, কোষের অভ্যন্তরে চাপ ও আয়তন স্থির থাকে এবং সেই কারণে আয়তন পরিবর্তনের জন্য কার্যের প্রয়োজন হয় না। এই সময়ে উষ্ণতা স্থির রাখিয়া তড়িৎ-প্রবাহ চালাইতে গেলে গিব্‌স অপেক্ষক হ্রাস পাইবে এবং উহারই বিনিময়ে কোষটি কার্য করিবে [সমীকরণ 8·13 দ্রষ্টব্য]। অর্থাৎ, হেল্‌মহোৎজের প্রস্তাব অনুসারে $n\mathbf{F}E \neq -\Delta H$, পক্ষান্তরে $-\Delta G = n\mathbf{F}E$।

গিব্‌স হেল্‌মহোৎজের সমীকরণ হইতে দেখা যায়

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p$$

চাপ ও আয়তনের পরিবর্তন ব্যতীত তড়িৎ-কোষে বিক্রিয়া ঘটিয়া থাকে এবং ঐ অবস্থায় $\Delta G = \Delta F$ এবং $\Delta H = \Delta U$। এই কারণে সমীকরণ (8·17)-এর পরিবর্তে সমীকরণ (8·16) প্রয়োগ করা যায়। হেল্‌মহোৎজের সিদ্ধান্ত অনুসারে,

$$-n\mathbf{F}E = \Delta H + T\left[\frac{\partial(-n\mathbf{F}E)}{\partial T}\right]_p$$

এই সমীকরণে এন্‌থ্যাল্‌পির পরিবর্তন ΔH-কে বিক্রিয়া তাপের হিসাবে লিখিলে সহজেই সমীকরণ (9·63a)-তে পৌঁছানো যায়।

হেল্‌মহোৎজ সমীকরণের অনুসিদ্ধান্ত—

1. $\frac{dE}{dT}=0$ হইলে সমীকরণ (9·61)-এর সাহায্যে তড়িচ্চালক বল হিসাব করা সম্ভব। ড্যানিয়েল কোষের ক্ষেত্রে $\frac{dE}{dT}$ খুবই সামান্য এবং সেই কারণে ঐ ত্রুটিপূর্ণ সমীকরণ প্রয়োগ করা সত্ত্বেও কোষের তড়িচ্চালক বলের বিশেষ তারতম্য হয় না।

2. $\frac{dE}{dT}$ ধনাত্মক রাশি হইলে কোষের তড়িচ্চালক বল $E > E'$, [সমীকরণ (9·61)-র সাহায্যে তড়িচ্চালক বল হিসাব করিলে তাহাকে E' বলিব]। এই অবস্থায় বহির্বর্তনীতে তড়িৎ পাঠাইবার সময় কোষটি যে কার্য করিবে তাহা বিক্রিয়া-তাপের চেয়ে বেশী। কোষটি নিজে শীতল হইয়া বাকি তাপ সরবরাহ করিবে। উষ্ণতা স্থির রাখিবার প্রয়োজনে কোষটিকে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে তাপ গ্রহণ করিতে হইবে।

3. $\frac{dE}{dT}$ ঋণাত্মক রাশি হইলে $E < E'$—তড়িৎ-চালনা-কালে কোষটির উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যমকে তাপ দিলে তবেই কোষের উষ্ণতা স্থির থাকিবে।

9·7. সরের ক্ষেত্র-প্রসারণ (Expansion of a surface film) : তরল পৃষ্ঠে একক দৈর্ঘ্যের কল্পিত কোন রেখার উপর স্পর্শক তলে (tangential plane) লম্ব বরাবর যে বল ক্রিয়া করে তাহাকে ঐ তরলের পৃষ্ঠ-টান বলা হয়। পৃষ্ঠ-টান সাধারণতঃ dyne/cm এককে লেখা হয়। মনে করি, কোন তরলের পৃষ্ঠ-টান S dyne/cm। এই সংজ্ঞা অনুসারে উষ্ণতা স্থির রাখিয়া সরের ক্ষেত্রফল একক পরিমাণে বৃদ্ধি করিতে প্রয়োজনীয় কার্য হওয়া উচিত S $ergs/cm^2$। অথবা সরের একক ক্ষেত্রের শক্তি (surface energy per unit area) হওয়া উচিত তরলের পৃষ্ঠ-টানের সমান। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে একক ক্ষেত্রের শক্তি পৃষ্ঠ-টানের চেয়ে বেশী হইবে। সরের ক্ষেত্রফল বাড়াইলে কিছু সংখ্যক অণু তরলের ভিতর হইতে পৃষ্ঠে উঠিয়া আসে। এই অণুগুলির স্থিতিশক্তি বৃদ্ধি পাওয়ায় উহাদের গতিশক্তি কমিয়া যায়। উষ্ণতা গড়-গতিশক্তির সমানুপাতিক এবং সেই কারণে উষ্ণতা হ্রাস পাইবে। উষ্ণতা স্থির রাখিতে গেলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে তাপ গ্রহণ করিতে হইবে। অতএব উষ্ণতা স্থির রাখিয়া সরের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি করিবার সময় দুইটি কারণে শক্তির প্রয়োজন হইবে—(i) সরের ক্ষেত্র-বৃদ্ধির জন্য যান্ত্রিক শক্তি এবং (ii) উষ্ণতা স্থির রাখিবার জন্য তাপ-শক্তি। প্রথম কারণে একক ক্ষেত্রের জন্য শক্তি লাগিবে S এবং মনে করি, দ্বিতীয় কারণে একক ক্ষেত্রে প্রয়োজনীয় শক্তি h।

এই দুই কারণে, একক ক্ষেত্রের মোট শক্তি

$$E = S + h \qquad \cdots \qquad (9·64)$$

তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে h-এর মান নির্ণয় করা সম্ভব হইবে। পৃষ্ঠ-সরের জন্য তাপগতীয় চলগুলি হইতেছে উষ্ণতা T, সরের ক্ষেত্রফল A এবং তরলের পৃষ্ঠ-টান S। সরের ক্ষেত্রফল $\varDelta A$ পরিমাণে বৃদ্ধি করিবার জন্য কার্য $\varDelta W = -S\varDelta A$—সরের উপর কার্য করা হইতেছে বলিয়া ঋণাত্মক চিহ্ন দেওয়া হইয়াছে। রাসায়নিক তন্ত্রের সহিত তুলনা করিলে $P \equiv -S$ এবং $V \equiv A$।

এইজন্য এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$\varDelta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \varDelta T + \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T \varDelta A$$

স্থির উষ্ণতায় খুব ধীরে সরের ক্ষেত্র-প্রসারণের সময় পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে সংগৃহীত তাপ

$$\varDelta Q(R) = T\varDelta S_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T \varDelta A$$

এক্ষেত্রে ম্যাক্সওয়েলের তৃতীয় সমীকরণ হইবে

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A$$

এবং এই কারণে $\varDelta Q(R) = -T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \varDelta A$

আন্তর-শক্তির পরিবর্তন

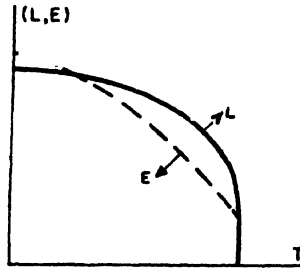
$$\varDelta U = \varDelta Q - \varDelta W = \left[S - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A\right]\varDelta A$$

$\varDelta U/\varDelta A$-সরের একক ক্ষেত্রের শক্তি নির্দেশ করে, ইহাকে E লিখিলে পরে

$$E = S - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \qquad \cdots \qquad (9{\cdot}64a)$$

সমীকরণ (9·64) ও (9·64a)-কে তুলনা করিলে দেখা যায় $h = -T\,(\partial S/\partial T)_A$। অধিকাংশ ক্ষেত্রেই $(\partial S/\partial T)_A$ ঋণাত্মক রাশি, এই কারণে h ধনাত্মক রাশি হইবে—অর্থাৎ উষ্ণতা স্থির রাখিয়া সরের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি করিতে গেলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে তাপ গ্রহণ করিতে হইবে। সমীকরণ (9·64a)-র সাহায্যে বিভিন্ন উষ্ণতায় সরের একক ক্ষেত্রের শক্তি হিসাব করা যায়।

বাষ্পায়নের জন্য অণুগুলির শক্তি তরল পৃষ্ঠে উহাদের যে শক্তি তাহার চেয়ে বেশী হওয়া আবশ্যক। অন্যভাবে বলা যায়, সরের একক ক্ষেত্রের শক্তির উপর ঐ উষ্ণতায় বাষ্পায়নের লীন তাপ নির্ভর করে। সরের একক

চিত্র 9·9

ক্ষেত্রের শক্তি এবং বাষ্পায়নের লীন তাপ উষ্ণতার সঙ্গে যে একইভাবে পরিবর্তিত হয় চিত্র (9·9)-এ তাহা দেখানো হইয়াছে।

উদাহরণ। জলের পৃষ্ঠ-টান 0°C-এ 75·5 dynes/cm এবং 10°C-এ 74·3 dynes/cm। জল-বিন্দুর ব্যাসার্ধ কতদূর পর্যন্ত বাহিরের তাপ গ্রহণ না করিয়া বাষ্পায়ন সম্ভব হইবে? [0°C-এ বাষ্পায়নের লীন তাপ = 596 cal/gm]

মনে করি, এইজন্য জল বিন্দুর সর্বোচ্চ ব্যাসার্ধ $= r$ cm। অণু-পরিমাণ বাষ্পীভবনে ব্যাসার্ধ dr হ্রাস পাওয়ার ফলে পৃষ্ঠদেশের ক্ষেত্রফলও হ্রাস পাইবে। এই পরিবর্তনে

$$dA = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$$

এই সময়ে dm পরিমাণ তরল বাষ্পীভূত হইবে এবং $dm = 4\pi r^2 \rho dr$

বাহির হইতে কোন তাপ গ্রহণ করা হইবে না, সেজন্য

$$L\,dm \leq E\,dA$$

এক্ষণে, পৃষ্ঠ-তলের একক ক্ষেত্রের শক্তি $E = S - T\dfrac{dS}{dT}$

$$= 75{\cdot}5 - 273.\,\frac{74{\cdot}3 - 75{\cdot}5}{10}$$

অথবা $\quad E = 75{\cdot}5 + 273 \times {\cdot}12 = 108{\cdot}3$ ergs/cm^2

$$\therefore \quad 4\pi r^2 dr.\rho. \times 596 \times 4{\cdot}18 \times 10^7 \leq 8\pi r dr \times 108{\cdot}3$$

$$r \leq \left[\frac{2\times 108{\cdot}3}{596\times 4{\cdot}18}\right]\times 10^{-7} = 8{\cdot}67\times 10^{-9} \text{ cm}$$

প্রশ্নমালা

1. প্রমাণ কর যে,

$$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^2_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

$$= \frac{9VT\alpha^2}{k_T}$$

α ও k_T যথাক্রমে দৈর্ঘ্য-প্রসারণ-গুণাংক ও সমোষ্ণ আয়তন সংনম্যতা। কোন্ কোন্ অবস্থায় $C_p = C_v$? দেখাও যে, ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$C_p - C_v = R\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right)$$

2. প্রমাণ কর,

(*a*) রুদ্ধতাপীয় ও সমোষ্ণ আয়তন-বিকৃতি-গুণাংকের অনুপাত C_p ও C_v অনুপাতের সমান।

(*b*) রুদ্ধতাপ আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক ও স্থির চাপে আয়তন-প্রসারণ-গুণাংকের অনুপাত $1/(1-\gamma)$

(*c*) রুদ্ধতাপ চাপ-প্রসারণ-গুণাংক ও স্থির আয়তনে চাপ-প্রসারণ-গুণাংকের অনুপাত হইবে $\gamma/(\gamma-1)$

প্রশ্ন (*b*) ও (*c*)-তে $\gamma = C_p/C_v$

3. (*a*) প্রমাণ কর,

$$\left[\frac{\partial C_v}{\partial V}\right]_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

দেখাও যে, আদর্শ গ্যাস ও ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাস উভয় ক্ষেত্রেই C_v কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক।

(*b*) গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V}$$

দেখাও যে, $C_v = -\frac{RT}{V}\frac{d^2}{dT^2}(B.T) + [C_v]_V.$

4. (*a*) প্রমাণ কর,

$$\left[\frac{\partial C_p}{\partial P}\right]_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

দেখাও যে, আদর্শ গ্যাসের জন্য C_p কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক। ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য একই সিদ্ধান্ত প্রযোজ্য কি ?

(*b*) গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ,

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B(T)P$$

দেখাও যে, $C_p = -RTP\frac{a}{dT^2}(B.T) + [C_p]_{P=0}$

5. প্রমাণ কর যে, সমোষ্ণ ও রুদ্ধতাপ আয়তন সংনম্যতার অন্তর

$$k_T - k_S = \frac{T\beta^2 V}{C_r}$$

β তন্ত্রের আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক।

6. দেখাও যে, ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের জন্য রুদ্ধতাপ-আয়তন-প্রসারণে চাপ ও আয়তনের পারস্পরিক সম্পর্ক,

$$(P + a/V^2)(V - b)^\gamma = \text{ধ্রুবক}$$

C_p ও C_v-এর অনুপাতকে γ লেখা হইয়াছে।

7. 0°C উষ্ণতায় নিকেলের জন্য নিম্নলিখিত উপাত্তসমূহ জানা যায়—

আণব ভর $= 58{\cdot}7$; ঘনত্ব $= 8{\cdot}9$ gm/cc

আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক $= 40 \times 10^{-6}$/°C

সমোষ্ণ সংনম্যতা $= {\cdot}568 \times 10^{-12}$ cm²/dyne

স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ $= {\cdot}109$ cal

একই উষ্ণতায় স্থির আয়তনে আণব তাপগ্রাহিতা হিসাব কর। ঐ উষ্ণতায় নিকেলের রুদ্ধতাপ আয়তন সংনম্যতা কত ?

8. পারদের ক্ষেত্রে প্রমাণ চাপে C_p ও C_v-এর অন্তর কি হইবে ?

ঘনত্ব $= 13{\cdot}6$ gm/cc ; আণব ভর $= 200{\cdot}6$

আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক $= 18{\cdot}2 \times 10^{-5}/°C$

সমোষ্ণ সংনম্যতা $= 3{\cdot}9 \times 10^{-12}$ cm^2/dyne

গ্যাস-ধ্রুবক R-এর হিসাবে ফলাফল প্রকাশ কর।

9, জুল-টমসনের সচ্ছিদ্র ঢাকনির পরীক্ষাটিকে বর্ণনা কর। ঐ পরীক্ষার সিদ্ধান্ত কি ? পরীক্ষার সিদ্ধান্তকে কিভাবে ব্যাখ্যা করিবে ?

10. জুল-টমসন গুণাংকের অর্থ কি ? জুল-টমসনের গুণাংক হিসাব করিয়া দেখাও যে, জুলের সূত্র ও বয়েলের সূত্র হইতে বিচ্যুতির কারণেই গ্যাসের উষ্ণতার তারতম্য ঘটে। ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাসের ক্ষেত্রে জুল-টমসনের গুণাংকের হিসাব দাও।

11, উৎক্রম উষ্ণতা বলিতে কি বুঝ ? জুল-টমসনের পরীক্ষায় ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাস ব্যবহার করা হইলে উৎক্রম উষ্ণতা হিসাব কর। কোন্ অবস্থায় হাইড্রোজেন ও হিলিয়াম গ্যাস জুল-টমসনের পরীক্ষায় শীতল হইবে ?

12. জুল-টমসনের পরীক্ষায়—

উচ্চচাপ অংশে বায়ুর চাপ $= 215$ atmos.

নিম্নচাপ অংশে বায়ুর চাপ $= 1{\cdot}2$ atmos.

প্রারম্ভিক উষ্ণতা $= 0°C$

নিম্নচাপ অঞ্চলে বাহির হওয়ার পর গ্যাসের উষ্ণতার কি তারতম্য হইবে ? বায়ুকে ভ্যান্-ডার ওয়ালস গ্যাস ধরিয়া লও, এবং উহার জন্য—

$a = 13{\cdot}4 \times 10^6$ atmos $\times 10^6$/mole,

$b = 36{\cdot}5$ cc/gm

এবং $C_p = 6{\cdot}95$ cal/mole

উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে ঐ একই পরিবর্তনে গ্যাসের অন্তিম উষ্ণতা কি হইবে ? $(\gamma = 1{\cdot}40)$

13. জুল-টমসনের সচ্ছিদ্র ঢাকনির পরীক্ষার সিদ্ধান্তকে কিভাবে চিরন্তন গ্যাস হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের তরলীকরণে প্রয়োগ করা হইয়াছে তাহা

14. প্রমাণ কর যে, জুল-টমসন গুণাংক $\mu \left[\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H\right]$ ও মুক্ত-প্রসারণ-গুণাংক η-র $\left[\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U\right]$ মধ্যে সম্পর্ক হইবে

$$\eta\left[C_p - \left\{\frac{\partial}{\partial T}PV\right\}_P\right] = \left[\mu C_p + \left\{\frac{\partial}{\partial P}PV\right\}_T\right]$$

15. নিম্নলিখিত তাপগতীয় সিদ্ধান্তগুলিকে প্রমাণ কর—

(a) $$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$$

দেখাও যে, গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ—

$$PV = RT + B(T)P$$

হইলে,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P - B\right]$$

(b) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_v}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]$$

16. জুল-টমসনের পরীক্ষার সিদ্ধান্তকে ব্যাখ্যা কর এবং দেখাও যে, ঐ পরীক্ষায় গ্যাসের উষ্ণতার পরিবর্তন

$$\Delta T = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_p}\Delta P$$

উপরের এই সমীকরণটির সাহায্যে কিভাবে গ্যাস-থার্মোমিটারের পাঠ জানিয়া কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতার পাঠ জানা সম্ভব হইবে, তাহা বিশদভাবে আলোচনা কর।

17. হাইড্রোজেন ব্যবহৃত গ্যাস-থার্মোমিটারে বরফের হিমাঙ্ক 273·14°, কেল্‌ভিন স্কেলে ঐ উষ্ণতার পাঠ কি হইবে ? হাইড্রোজেনের জন্য—

জুল-টমসন গুণাংক $= -·039°C/atmos.$

স্থির চাপে আণব আপেক্ষিক তাপ $= 6·86$ cal/mole

আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক $= ·00366/°C$

18. গ্যাস-থার্মোমিটারে বায়ু ব্যবহার করা হইয়াছে এবং ঐ থার্মোমিটারে

বরফের হিমাঙ্কের পাঠ 272·44° ; তাপগতীয় স্কেলে উষ্ণতার পাঠ কি হইবে ?

জুল-টমসন গুণাংক = ·208°C/atmos

আপেক্ষিক তাপ = ·2389 cal/gm.

প্রমাণ চাপ ও উষ্ণতায় আপেক্ষিক আয়তন = 773·4cc.

19. রুদ্ধতাপ নিশ্চৌম্বকীকরণে প্যারাচুম্বকীয় পদার্থের উষ্ণতা হ্রাসের মূল পদ্ধতিটি বুঝাইয়া দাও। উষ্ণতা হ্রাসের এই ঘটনাটিকে এনট্রপির আলোকে কিভাবে ব্যাখ্যা করিবে ? উষ্ণতার চুম্বকীয় স্কেল বলিতে কি বুঝ ?

20. (*a*) T°K উষ্ণতায় কুরী সূত্র অনুসারী প্যারাচৌম্বক পদার্থের উপর চৌম্বক ক্ষেত্রের তীব্রতা উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে H পর্যন্ত বৃদ্ধি করা হইল। প্রমাণ কর যে, উষ্ণতা স্থির রাখিতে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে বর্জিত তাপ

$$(\Delta Q)_T = -\frac{K_0 H^2 V}{2T}$$

(*b*) চৌম্বক বলক্ষেত্রের তীব্রতা রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে H হইতে পুনরায় 0 করা হইল। দেখাও যে, অন্তিম উষ্ণতা T′ ও প্রাথমিক উষ্ণতা T-এর মধ্যে সম্পর্ক হইবে ;

$$T'^2 = T^2 - \frac{2T(\Delta Q)_T}{C_H}$$

(*c*) কুরী সূত্র অনুসরণ করে, এমন একটি প্যারাচৌম্বক পদার্থের তাপগ্রাহিতা $C_H = 10^{-8}$ Joules/°। প্রথমে তরল হিলিয়ামে (উষ্ণতা 3°K) নিমজ্জিত রাখিয়া স্থির উষ্ণতায় চুম্বকীকরণের পর উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে ইহার উপর চৌম্বক বল তুলিয়া লওয়া হইল। সমোষ্ণ চৌম্বকীকরণে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে নিক্ষিপ্ত তাপ 5×10^{-8} Joule ; অন্তিম উষ্ণতা হিসাব কর।

21. তাপ-তড়িচ্চালক-বল বলিতে কি বুঝ ? পেল্টিয়ার গুণাংক ও টমসন গুণাংকের অর্থ বুঝাইয়া দাও।

প্রমাণ কর যে,

$$\pi = T\frac{de}{dT} \text{ ও } \sigma_A - \sigma_B = T\frac{d^2e}{dT^2}$$

T°K উষ্ণতায় পেল্টিয়ার গুণাংক π এবং σ_A ও σ_B যথাক্রমে A ও B পরিবাহীর টমসন গুণাংক।

দশম পরিচ্ছেদ

সাম্যাবস্থা ও দ্বিতীয় সূত্র

(Equilibrium and Second law)

তাপগতীয় তন্ত্রের সাম্যাবস্থা নির্দেশ করিতে দ্বিতীয় সূত্রের ভূমিকা (7·10)-অনুচ্ছেদে সাধারণভাবে আলোচনা করা হইয়াছে। দেখা গিয়াছে, কোন তন্ত্র সাম্যাবস্থায় থাকিবে যদি—

1. বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের জন্য এন্‌ট্রপি (অর্থাৎ তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মোট এন্‌ট্রপি) সর্বোচ্চ মানে থাকে। এক্ষেত্রে কোন কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে $\delta S = 0$।

2. তন্ত্রের হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তি অবম মানে থাকে। ঐ অবস্থায় স্থির আয়তন ও উষ্ণতার কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে $\delta F = 0$।

3. তন্ত্রের গিবস্‌ অপেক্ষক অবম মানে থাকে। সাম্যাবস্থায় স্থির চাপ ও উষ্ণতার কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে $\delta G = 0$।

এই পরিচ্ছেদে উপরের সাধারণ সূত্রগুলির সাহায্যে বিভিন্ন তন্ত্রের সাম্যাবস্থা পর্যালোচনা করা হইবে।

10·1. দশা সাম্য (Phase equilibrium): পদার্থের তিনটি দশা—কঠিন, তরল ও বাষ্প। অধিকাংশ ক্ষেত্রেই বস্তু এই তিনটি দশার যে-কোন একটি দশাতে থাকে। তাপ-বিনিময়ে বস্তু এক দশা হইতে অন্য দশাতে পরিবর্তিত হইতে পারে। ইহাকে অবস্থার রূপান্তর অথবা দশান্তর (phase change) বলা হয়। যেমন—বরফ, জল ও বাষ্প (steam) একই বস্তু H_2O-এর তিনটি দশা। ক্রমাগত তাপ দিলে প্রথমে বরফ জলে এবং শেষে জল বাষ্পে রূপান্তরিত হয়। যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কঠিন পদার্থকে তাপ দিলে উষ্ণতার কোন পরিবর্তন ব্যতীত উহা তরলে রূপান্তরিত হয় তাহাকে বস্তুর গলনাঙ্ক বলে। একই উষ্ণতায় তরল অবস্থাতে বস্তু হইতে তাপ শোষণ করা হইলে উহা পুনরায় কঠিন অবস্থায় ফিরিয়া যায়। এই উষ্ণতাকে তরলের হিমাঙ্ক বলে। গলনাঙ্ক ও হিমাঙ্ক একই উষ্ণতা নির্দেশ করে। অনুরূপভাবে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তরলকে তাপ দিলে উষ্ণতার পরিবর্তন ব্যতীত উহা বাষ্পে রূপান্তরিত হইবে। এই উষ্ণতাকে তরলের স্ফুটনাঙ্ক বলে। গলন ও স্ফুটনের

সময় অবস্থার রূপান্তর সম্পূর্ণ না হওয়া পর্যন্ত উষ্ণতা স্থির থাকে। গলনাঙ্কে কঠিন পদার্থ ও উহার তরল অবস্থা এবং স্ফুটনাঙ্কে তরল ও উহার বাষ্প পরস্পরের সঙ্গে সাম্যে থাকে। একটি পাত্রে কিছু পরিমাণ বরফ লইয়া বাহির হইতে তাপ দেওয়া হইল। বরফের একটি অংশ গলিয়া জল হইবার পরে উহাকে তাপ-অন্তরিত অবস্থায় রাখিয়া দিলে পাত্রের মধ্যে বরফ ও জলের আনুপাতিক ভরের কোন পরিবর্তন হয় না। একইভাবে স্ফুটনের সময় তরল ও উহার বাষ্পের মধ্যে সাম্য বর্তমান। বস্তুর গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক উহার উপরিস্থিত চাপের উপর নির্ভর করে—অর্থাৎ বস্তুর উপরিস্থিত চাপের তারতম্যে গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্কের পরিবর্তন হয়। যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তরলের সম্পৃক্ত বাষ্পের চাপ উহার উপরিস্থিত চাপের সমান সেই উষ্ণতাই হইবে তরলের স্ফুটনাঙ্ক। এই কারণে বলা যায়, দশান্তর বা পদার্থের অবস্থার রূপান্তর চাপ ও উষ্ণতা এই দুইটি চলের উপর নির্ভর করে।

ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণ (Clapeyron equation)—নির্দিষ্ট চাপে পদার্থের গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক নির্দিষ্ট থাকে। চাপ পরিবর্তনে গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্কের যে তারতম্য হয় তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে তাহা হিসাব করা সম্ভব। বিভিন্ন উপায়ে একই সিদ্ধান্তে পৌঁছানো যায়—ইহাদের মধ্যে এখানে মাত্র কয়েকটির উল্লেখ করা হইল। গলনাঙ্কে ও স্ফুটনাঙ্কে দুইটি দশার মধ্যে সাম্য বর্তমান—ইহা ধরিয়া লওয়া হইবে।

1. **ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে**—প্রথমে যে-কোন একটি তরলের বাষ্পীভবনের কথা চিন্তা করা যাক। মনে করি, আবদ্ধ স্থানে কিছু পরিমাণ তরল ও উহার বাষ্প সাম্যাবস্থায় আছে। পাত্রের মুখ একটি পিস্টন দ্বারা আটকানো এবং পিস্টনটি প্রয়োজনমতো চলাফেরা করিতে পারে। পিস্টনের উপরে আরোপিত চাপ একই উষ্ণতায় সম্পৃক্ত বাষ্পচাপের সমান। ধরা যাক, পাত্রের অভ্যন্তরে তরল ও উহার বাষ্পের ভর যথাক্রমে m_1 ও m_2। ঐ তরল ও উহার বাষ্পের আপেক্ষিক এনট্রপি (specific entropy) ও আপেক্ষিক আয়তন (specific volume) যথাক্রমে s_1, s_2, এবং v_1, v_2।

মনে করি, ঐ অবস্থায় δQ তাপ গ্রহণে (স্থির উষ্ণতায়) dm ভরের

আপেক্ষিক এনট্রপি ও আপেক্ষিক আয়তন বলিতে একক ভরের এনট্রপি ও আয়তন বুঝাইতেছি।

তরল বাষ্পে রূপান্তরিত হইয়াছে। অবস্থার এই রূপান্তরের ফলে মিশ্রণের মোট এনট্রপির পরিবর্তন

$$dS_T=(s_2-s_1)\ dm=\frac{L\,dm}{T} \quad [\,L=\text{বাষ্পীভবনের লীন তাপ}\,]$$

এবং আয়তনের মোট পরিবর্তন

$$dV_T=(v_2-v_1)dm$$

$$\therefore \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{L}{v_2-v_1} \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}1)$$

ম্যাক্সওয়েলের তৃতীয় সমীকরণের $[(\partial S/\partial V)_T=(\partial P/\partial T)_V]$ সাহায্যে (10·1)-এর পরিবর্তে

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{L}{T(v_2-v_1)} \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}2)$$

যেহেতু ঐ অবস্থায় বাষ্প উহার তরলের সংস্পর্শে থাকে সেই কারণে সমীকরণ (10·2) উষ্ণতা পরিবর্তনের সঙ্গে সম্পৃক্ত বাষ্পচাপের পরিবর্তন হার নির্দেশ করে।

অর্থাৎ ; $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{Sat}=\frac{L}{T(v_2-v_1)} \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}3)$$

বাষ্পীভবনের জন্য এই প্রমাণ দেওয়া হইলেও সাধারণভাবে যে-কোন দশান্তরের ক্ষেত্রে সমীকরণটি প্রযোজ্য। সমীকরণ (10·3)-কে ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণ বলা হয়।

2. **গিব্‌স অপেক্ষকের সাহায্যে ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণ**—সাম্যাবস্থায় থাকার দরুন পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেকটি দশার বিভিন্ন অংশে চাপ ও উষ্ণতা একই থাকে। এই কারণে কোন একটি দশার আপেক্ষিক আন্তর-শক্তি ও আপেক্ষিক এনট্রপিকে উহার ভর দ্বারা গুণ করিলে দশাটির মোট আন্তর-শক্তি ও এনট্রপির হিসাব পাইব। একইভাবে আপেক্ষিক আয়তন হইতে মোট আয়তন জানিতে পারি।

দুইটি দশার জন্য মোট আয়তন, আন্তর-শক্তি ও এনট্রপি যথাক্রমে,

$$V=V_1+V_2=m_1v_1+m_2v_2$$

$$U=U_1+U_2=m_1u_1+m_2u_2$$

$$S=S_1+S_2=m_1s_1+m_2s_2$$

এই সমীকরণগুলিতে m_1 ও m_2 যথাক্রমে প্রথম ও দ্বিতীয় দশায় ভর এবং u_1 ও u_2 ঐ দুইটি দশাতে আপেক্ষিক আন্তর-শক্তি। v_1, v_2 ও s_1, s_2 যথাক্রমে প্রথম ও দ্বিতীয় দশায় আপেক্ষিক আয়তন ও এনট্রপি।

সম্পূর্ণ তন্ত্রের জন্য গিব্‌স অপেক্ষক

$$G = G_1 + G_2 = m_1 g_1 + m_2 g_2$$

g_1 ও g_2 দুইটি দশাতে একক ভরের জন্য গিব্‌স অপেক্ষক। সাম্যাবস্থার সর্ত হইতে প্রমাণ করা যায় যে, দশান্তরের সময় দুইটি দশাতেই চাপ ও উষ্ণতা সমান। প্রথমে ধরা যাক, একটি দশাতে চাপ P_1 এবং উষ্ণতা T_1 এবং অন্য দশাতে চাপ P_2 ও উষ্ণতা T_2। উহাদের নির্দিষ্ট আয়তনের তাপ-অন্তরক কোন পাত্রের মধ্যে রাখা হইয়াছে—পাত্রের আয়তন দুইটি দশায় বস্তুর মোট আয়তনের সমান। ঐ অবস্থায় কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে

$$\delta M = \delta m_1 + \delta m_2 = 0 \qquad (10\cdot4a)$$

$$\delta V = (m_1 \delta v_1 + m_2 \delta v_2) + (v_1 \delta m_1 + v_2 \delta m_2) = 0 \qquad (10\cdot4b)$$

$$\delta U = (m_1 \delta u_1 + m_2 \delta u_2) + (u_1 \delta m_1 + u_2 \delta m_2) = 0 \qquad (10\cdot4c)$$

যেহেতু তাপ-অন্তরক পাত্রের আভ্যন্তরীণ অবস্থাটি একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে সেই কারণে কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনের সর্ত $\delta S = 0$।

কিন্তু $$\delta S = (m_1 \delta s_1 + m_2 \delta s_2) + (s_1 \delta m_1 + s_2 \delta m_2)$$

$$= m_1 \left(\frac{\delta u_1 + P_1 \delta v_1}{T_1} \right) + m_2 \left(\frac{\delta u_2 + P_2 \delta v_2}{T_2} \right) + (s_1 \delta m_1 + s_2 \delta m_2) = 0 \qquad \cdots \qquad (10\cdot5)$$

এই সমীকরণে $\delta m_1, \delta m_2$ ইত্যাদির প্রত্যেককে ইচ্ছামতো পরিবর্তন করা সম্ভব নয়। কাল্পনিক পরিবর্তনের সর্তগুলি [সমীকরণ (10·4*a*), (10·4*b*) ও (10·4*c*)] সমীকরণ (10·5)-এ আরোপ করিলে

$$\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] m_1 \delta u_1 + \left[\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right] m_1 \delta v_1 + \left[s_1 - s_2 + \frac{u_2 - u_1}{T_2} + \frac{P_2 (v_2 - v_1)}{T_2} \right] \delta m_1 = 0$$

যে-কোন অণু-পরিবর্তনে উপরের সমীকরণটি প্রযোজ্য। পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেকটি পদ শূন্য হইলে তবেই ইহা সম্ভব হইতে পারে। সেই কারণে সাম্যাবস্থার সর্ত—

$$\frac{1}{T_1}=\frac{1}{T_2} \quad \text{অথবা,} \quad T_1=T_2=T \qquad (10{\cdot}6a)$$

$$\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2} \quad \text{অথবা,} \quad P_1=P_2=P \qquad (10{\cdot}6b)$$

$$\text{এবং,} \quad s_1-\frac{u_1+P_2v_1}{T_0}=s_2-\frac{u_2+P_2v_2}{T_0}$$

পূর্ব সর্ত-দুইটির সাহায্যে

$$Ts_1-(u_1+Pv_1)=Ts_2-(u_2+Pv_2)$$

$$\text{অথবা,} \qquad g_1=g_2 \qquad (10{\cdot}6c)$$

তৃতীয় সর্তটিকে প্রকৃতপক্ষে প্রথম দুইটি সর্তের ফলশ্রুতি বা অনুসিদ্ধান্ত বলা যাইতে পারে। স্থির চাপ ও উষ্ণতায় অবস্থান্তরের ফলে গিব্‌স অপেক্ষকের কোন পরিবর্তন হয় না। দশান্তরের সময় উষ্ণতা T-এর পরিবর্তে $T+dT$ হইলে পরিবর্তিত অবস্থায় দুইটি দশাতে গিব্‌স অপেক্ষক পুনরায় একই হইবে—

$$\text{অর্থাৎ,} \qquad g_1+dg_1=g_2+dg_2$$

$$\therefore \qquad dg_1=dg_2$$

যে-কোন সমসত্ত্ব তন্ত্রের জন্য $dg=vdP-sdT$

$$\therefore \quad v_1dP-s_1dT=v_2dP-s_2dT$$

$$\text{অথবা} \quad (s_2-s_1)dT=(v_2-v_1)dP$$

কিন্তু $s_2-s_1=\dfrac{L}{T}$ এবং এই কারণে

$$\frac{dP}{dT}=\frac{L}{T(v_2-v_1)}$$

চাপ পরিবর্তনে গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্কের যে পরিবর্তন হয় ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণ হইতে তাহা হিসাব করা সম্ভব হইতেছে। পরীক্ষা হইতে দেখা

যায় যে, চাপ বৃদ্ধি করিলে তরলের স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি পায়, পক্ষান্তরে চাপ হ্রাস করিলে স্ফুটনাঙ্ক কমিয়া আসে। মোমের উপর চাপ বাড়াইলে উহা বেশী উষ্ণতায় গলিবে কিন্তু ঐ জন্য বরফের গলন উষ্ণতা কমিয়া যায়। ইহার কারণ কি ?

তরলের স্ফুটনে বা কঠিন পদার্থের গলনের সময় L অবশ্যই ধনাত্মক রাশি। বাষ্পের আয়তন একই ভরের তরলের আয়তনের চেয়ে অনেক গুণ বেশী ; অর্থাৎ $v_2 > v_1$। কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতা কখনই ঋণাত্মক সংখ্যা হইতে পারে না। যেহেতু ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণে ডান দিকের প্রত্যেকটি পদ ধনাত্মক রাশি সেই কারণে $\partial P/\partial T$ অবশ্যই ধনাত্মক রাশি হইবে। ইহার অর্থ এই যে, dP ধনাত্মক রাশি হইলে dT-ও ধনাত্মক রাশি হইবে এবং dP ঋণাত্মক রাশি হইলে dT-ও ঋণাত্মক রাশি হইবে—অর্থাৎ চাপ বাড়াইলে স্ফুটনাঙ্ক বাড়িবে এবং কমাইলে স্ফুটনাঙ্ক কমিবে। মোমের গলনের পর উহার আয়তন বৃদ্ধি পায় ; সেজন্য ঐ একই সিদ্ধান্ত প্রযোজ্য হইবে। কিন্তু বরফ গলিয়া জলে রূপান্তরিত হইলে উহার আয়তন হ্রাস পায় [$v_2 < v_1$], এবং সেই জন্য $\partial P/\partial T$ ঋণাত্মক রাশি। ঐ বিশেষ ক্ষেত্রে চাপ-বৃদ্ধিতে বরফ কম উষ্ণতায় গলিবে, পক্ষান্তরে চাপ-হ্রাসে গলন-উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে।

উদাহরণ 1. 100°C উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ 540 cal। চাপ কি হইলে জলের স্ফুটনাঙ্ক 101°C হইবে ? জলের আপেক্ষিক আয়তন 1cc/gm এবং বাষ্পের আপেক্ষিক আয়তন 1674cc/gm.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$$

প্রশ্নানুযায়ী $dT = 1°C = 1°K$

$$L = 540 \text{ cal} = 540 \times 4{\cdot}2 \times 10^7 \text{ ergs}$$
$$T = (100 + 273) = 373°K$$

এবং $(v_2 - v_1) = 1674 - 1 = 1673\text{cc}$

$$\therefore \quad dP = \frac{L\,dT}{T(v_2 - v_1)}$$
$$= \frac{540 \times 4{\cdot}2 \times 10^7 \times 1}{373 \times 1673} \text{ dynes/cm}^2$$

অথবা $dP = \frac{540 \times 4{\cdot}2 \times 10^7}{373 \times 1673 \times 13{\cdot}6 \times 980}$

cm. পারদ স্তম্ভের চাপ

$= 2{\cdot}73$ cm. পারদ স্তম্ভের চাপ

সুতরাং জলের উপর চাপ $(760 + 27{\cdot}3)$ mm বা $787{\cdot}3$ mm পারদ স্তম্ভের চাপের সমান হইলে উহার স্ফুটনাঙ্ক হইবে 101°C। অন্যভাবে বলা যায়, জলের উপর চাপ-পরিবর্তন 1 cm পারদ স্তম্ভের চাপের সমান হইলে স্ফুটনাঙ্কের তারতম্য হয় ·37°C।

2. 1 atmosphere চাপ-বৃদ্ধিতে বরফের গলনাঙ্কের কি পরিবর্তন হইবে? বরফের লীন তাপ 80 cal এবং আপেক্ষিক আয়তন 1·09 cc./gm.

প্রশ্ন অনুযায়ী;

$$dP = 1 \text{ atmosphere} = 76 \times 13{\cdot}6 \times 980 \text{ dynes/cm}^2$$

$$= 1{\cdot}013 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2$$

$$L = 80 \text{ cal} = 80 \times 4{\cdot}2 \times 10^7 \text{ ergs}$$

এবং $(v_2 - v_1) = (1 - 1{\cdot}09) = -{\cdot}09$ cc, $T = 273°K$

$$dT = \frac{T(v_2 - v_1)dP}{L}$$

$$= \frac{273 \times (-{\cdot}09) \times 1{\cdot}013 \times 10^6}{80 \times 4{\cdot}2 \times 10^7} °K$$

$$= -0{\cdot}007°K = -0{\cdot}007°C$$

অর্থাৎ বরফের উপর চাপ এক অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ারের পরিবর্তে দুই অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার করিলে উহার গলনাঙ্ক ·007°C হ্রাস পায়—অর্থাৎ ঐ চাপে বরফের গলনাঙ্ক হইবে −·007°C।

উল্লেখ করা যায় যে, ডেওয়ার 700 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার পর্যন্ত চাপ বৃদ্ধি করিয়া গড়ে প্রতি অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ারে ·0072°C গলনাঙ্কের পরিবর্তন লক্ষ্য করেন। dP ঋণাত্মক রাশি হইলে dT ধনাত্মক রাশি হইবে—অর্থাৎ এক অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার চাপ হ্রাসে গলনাঙ্ক 0·007°C বাড়িয়া যাইবে।

3. প্রেসার কুকারে (pressure cooker) বাষ্প-নির্গম-পথটির ব্যাস 4 mm. এবং ঐ পথের মুখে-রাখা ভরটি 140 gm-এর। প্রেসার-কুকারে জলের স্ফুটনাঙ্ক কত? প্রতি গ্রাম বাষ্পের আয়তন 1674 cc. এবং জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ 540 cal।

প্রেসার কুকারে বাষ্পের চাপ নির্গম-পথে চাপানো ভরের চেয়ে বেশী হইলে ভরটিকে ঠেলিয়া ঐ পথে বাষ্প বাহির হইয়া যাইবে।

প্রশ্ন অনুযায়ী, $\Delta P = P_2 - P_1$

$$= \frac{140 \times 980 \times 4}{3{\cdot}14 \times {\cdot}4 \times {\cdot}4} \text{ dynes/cm}^2$$

$$= 1{\cdot}092 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(v_f - v_i)}$$

$$\Delta P = \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L}{T(v_f - v_i)} dT$$

অথবা, $(P_2 - P_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{L}{T(v_f - v_i)} dT$

আমরা এক্ষেত্রে ধরিয়া লইব যে, স্ফুটনাঙ্কের পরিবর্তনে লীন তাপ একই থাকে [প্রকৃতপক্ষে লীন তাপের পরিবর্তন হয়—(সমীকরণ 10·10 দ্রষ্টব্য) —কিন্তু এই পরিবর্তনের বিষয় চিন্তা করিলে প্রশ্নটির সমাধান অত্যন্ত জটিল হইয়া পড়িবে। যেভাবে সমাধান করা হইল তাহাতে অবশ্যই কিছু ত্রুটি হইবে।]

$$\therefore \quad 1{\cdot}092 \times 10^6 = \frac{L}{v_f - v_i} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

অথবা $\log \frac{T_2}{T_1} = \frac{1{\cdot}092 \times 10^6 \times (1674 - 1)}{540 \times 4{\cdot}2 \times 10^7 \times 2{\cdot}303}$

$$= \frac{1{\cdot}092 \times 1673}{2{\cdot}303 \times 540 \times 42} = {\cdot}0350$$

বা $\frac{T_2}{T_1} = 1{\cdot}084$

$$T_2 = T_1 \times 1{\cdot}084 = 373 \times 1{\cdot}084 = 404{\cdot}2^\circ K$$

(অর্থাৎ প্রেসার কুকারে জলের স্ফুটনাঙ্ক হইবে $131{\cdot}2^\circ C$)

10·2. সম্পৃক্ত বাষ্প চাপ (Saturated vapour pressure) : পরীক্ষা হইতে জানা যায় যে, সম্পৃক্ত বাষ্পের চাপ কেবল মাত্র তরলের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণ হইতে উষ্ণতা ও সম্পৃক্ত বাষ্পচাপের পারস্পরিক সম্পর্ক স্থির করিতে পারি।

বাষ্পীভবনের ক্ষেত্রে, $v_2 = v_g$ এবং $v_1 = v_l$ এবং $v_g \gg v_l$; সেই কারণে ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণ হইতে

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{Tv_g} = \frac{ML_v}{\frac{RT^2}{P}} = \frac{ML_vP}{RT^2}$$

[M = আণবিক ভর, L_v = বাষ্পীভবনের লীন তাপ]

এখানে বাষ্পকে আদর্শ গ্যাস অনুমান করা হইতেছে। উপরের সমীকরণটিকে লেখা যায়

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{ML_v}{RT^2}$$

অথবা
$$\frac{d}{dT}\ln.P = \frac{ML_v}{RT^2} \qquad \cdots \qquad (10\cdot7)$$

উষ্ণতা পরিবর্তনে লীন তাপের কোন পরিবর্তন হয় না ধরিয়া লইলে সমাকলনের সাহায্যে

$$\ln.P = -\frac{ML_v}{RT} + A \text{ (ধ্রুবক)} \qquad \cdots \qquad (10\cdot8a)$$

অথবা
$$\ln.\ P = A + \frac{B}{T} \qquad \cdots \qquad (10\cdot8b)$$

উল্লেখ করা যায় যে, উপরের আলোচনায় মূল সমীকরণটিতে সম্পৃক্ত বাষ্পের কথা চিন্তা করা হইয়াছে, এবং সেই কারণে সমীকরণ (10·8*b*) T^oK উষ্ণতায় সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ নির্দেশ করে। পরীক্ষালব্ধ তথ্য (experimental data) হইতে ইয়ং একই সিদ্ধান্তে উপনীত হন। ঐ সমীকরণটিকে সেই কারণে ইয়ং-এর সমীকরণ বলে। পরবর্তীকালে পরীক্ষায় ইয়ং-এর সমীকরণে ত্রুটি লক্ষ্য করা গিয়াছে। উষ্ণতা-পরিবর্তনে লীন তাপের পরিবর্তন হয় ধরিয়া লইলে সঠিক সিদ্ধান্তে পৌঁছানো যায়।

মনে করি, বিভিন্ন উষ্ণতায় একই হারে (linearly) লীন তাপের পরিবর্তন হইতেছে—

অর্থাৎ, $L_v = K + NT$ [K ও N ধ্রুবক]

সমীকরণ (10·7)-এ L_v-এর এই মান বসাইলে সমাকলনের সাহায্যে লেখা যায়

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}8c)$$

কির্চফ প্রথম পরীক্ষার সাহায্যে এই সঠিক সূত্রটিকে নির্দেশ করেন—সেই কারণে (10·8c)-কে কির্চফের সমীকরণ বলা হয়।

উদাহরণ। 100°C উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ 540 cal.। 90°C উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ হিসাব কর।

[100°C উষ্ণতায় জলের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ = 76 cm. পারদ স্তম্ভের চাপের সমান]

100°C ও 90°C উষ্ণতার মধ্যে লীন তাপের পরিবর্তন খুবই সামান্য। সেই কারণে এই প্রশ্নে L_v-কে ধ্রুবক চিন্তা করা যাইতে পারে। সমীকরণ (10·8a)-এর সাহায্যে লিখিতে পারি

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{ML_v}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

অথবা $$\log \frac{P_1}{P_2} = \frac{ML_v}{2{\cdot}303R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

প্রশ্ন অনুসারে $T_2 = 363°K$ এবং $T_1 = 373°K$, এক্ষেত্রে $M = 18$, $L_v = 540$ cal এবং $R = 2$ cal

$$\therefore \quad \log \frac{P_1}{P_2} = \frac{18 \times 540}{2{\cdot}303 \times 2}\left[\frac{10}{363 \times 373}\right]$$

অথবা $$\log \frac{P_1}{P_2} = {\cdot}1561$$

বা $$\frac{P_1}{P_2} = 1{\cdot}432$$

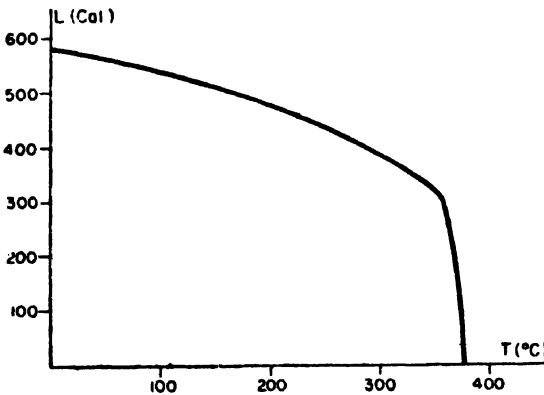
$$\therefore \quad P_2 = P_1/1{\cdot}432 = \frac{76}{1{\cdot}432} = 53 \text{ cm}$$ পারদ স্তম্ভের চাপ।

অতএব 90°C উষ্ণতায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ 53 cm পারদ স্তম্ভের চাপের সমান।

10·3. ট্রাউটনের নীতি (Trouton's rule) : ট্রাউটন পরীক্ষার সাহায্যে প্রমাণ করেন যে, তরলের জন্য আণব লীন তাপ (molar latent heat) ও প্রমাণ চাপে কেল্‌ভিন স্কেলে উহার স্ফুটনাঙ্কের অনুপাতটি নির্দিষ্ট এবং এই অনুপাতটি হয় 21। এই সিদ্ধান্তটিকে ট্রাউটনের নীতি বলা হয়। সমীকরণ (10·8a) হইতে দেখা যায় যে, প্রমাণ চাপে (P = 1 atmos) স্ফুটনাঙ্কে

$$ML_v = AR = C \text{ (ধ্রুবক)} \qquad (10·9)$$

T_B হয় প্রমাণ চাপে তরলের স্ফুটনাঙ্ক এবং ML_v উহার আণব লীন তাপ।

10·4. ক্লসিয়াসের সমীকরণ (Clausius Equation) : পূর্বে দেখিয়াছি যে, কঠিন ও তরল পদার্থের উপর চাপ পরিবর্তনে উহাদের গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্কের তারতম্য ঘটে। এক্ষণে প্রশ্ন হইতেছে, বিভিন্ন উষ্ণতায় দশান্তরের সময় প্রয়োজনীয় লীন তাপ কি একই থাকে? অথবা উষ্ণতা পরিবর্তনের সঙ্গে লীন তাপেরও পরিবর্তন হয়?

চিত্র 10·1

পরীক্ষা হইতে দেখা যায়, বিভিন্ন উষ্ণতায় গলন ও বাষ্পীভবনের লীন তাপ বিভিন্ন। যেমন, জলের জন্য 0°C উষ্ণতায় বাষ্পীভবনের লীন তাপ প্রায় 600 ক্যালরি এবং 100°C উষ্ণতায় বাষ্পীভবনের লীন তাপ 540 ক্যালরি। কিন্তু 380°C উষ্ণতায় লীন তাপ শূন্যের (zero) কাছে। জলের জন্য বাষ্পীভবন লীনতাপের এই পরিবর্তন চিত্র (10·1)-এ দেখানো হইয়াছে। ক্লসিয়াস প্রথমে লীন তাপ পরিবর্তনের সঠিক ব্যাখ্যা দেন।

মনে করি, প্রাথমিক দশা ও অন্তিম দশাতে বস্তুর একক ভরের জন্য এনট্রপি যথাক্রমে s_i ও s_f—দশান্তরের সময় উষ্ণতা T স্থির থাকে এবং এই সময় গৃহীত বা বর্জিত তাপের সমস্তটুকুই লীনতাপ L।

$$\therefore \quad s_f - s_i = \frac{L}{T}$$

$$\text{অথবা, } \frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right) = \frac{ds_f}{dT} - \frac{ds_i}{dT}$$

$$\text{বা, } \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = T\frac{ds_f}{dT} - T\frac{ds_i}{dT} \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}10)$$

উপরের সমীকরণে ডান দিকের পদ-দুইটি প্রকৃতপক্ষে অন্তিম ও প্রারম্ভিক দশাতে আপেক্ষিক তাপ—উহাদের যথাক্রমে c_f ও c_i লেখা যাইতে পারে। বস্তুর তাপগ্রাহিতা বা আপেক্ষিক তাপ উহা কোন্ অবস্থায় তাপ গ্রহণ করে তাহার উপর নির্ভর করে—যেমন স্থির আয়তনে ও স্থির চাপে তাপগ্রাহিতা এক নয়। এক্ষণে প্রশ্ন হইতেছে c_f ও c_i বলিতে আমরা কোন্ অবস্থায় আপেক্ষিক তাপ বুঝিব ? বাষ্পীভবনের কথা চিন্তা করিলে সহজেই c_f ও c_i-কে ব্যাখ্যা করা যায়।

স্ফুটনের সময় তরলের উপর চাপ স্ফুটনাঙ্কে উহার সম্পৃক্ত বাষ্প চাপের সমান। ঐ সময়ে তরল ও উহার বাষ্প পরস্পরের সংস্পর্শে থাকে। তরলের উপরিস্থিত বাষ্পকে এই কারণে সম্পৃক্ত বাষ্প এবং c_f-কে সম্পৃক্ত বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ বলিব। সম্পৃক্ত অবস্থায় বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ বুঝাইবার জন্য c_f-কে $(c_f)_s$ লেখা হইবে। তরলকে ফুটাইবার সময় উহার উপর চাপ হইবে স্ফুটনাঙ্কে সম্পৃক্ত বাষ্পচাপের সমান। এইজন্য c_i-কে $(c_i)_s$ লেখা উচিত হইবে। সমীকরণ (10·10)-এর পরিবর্তে

$$\frac{dL}{dT} = \frac{L}{T} + (c_f)_s - (c_i)_s \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}11)$$

সমীকরণ (10·11) উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে লীন তাপের পরিবর্তনের হার নির্দেশ করে। ইহাকে ক্লসিয়াসের সমীকরণ বা লীন তাপের দ্বিতীয় সমীকরণ (second latent heat equation) বলা হয়। এই সমীকরণ হইতে সহজেই বাষ্পীভবন লীন তাপের পরিবর্তন জানিতে পারিব। গলন লীন তাপের পরিবর্তন হিসাব করিবার সময় উপরের সমীকরণটিকে অন্যভাবে লিখিলে সুবিধা হইবে।

চাপ ও উষ্ণতা নিরপেক্ষ চল মনে করিলে

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\therefore \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_{Sat}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{dP}{dT}\right)_{Sat} \quad \cdots \quad (101\cdot 2a)$$

ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে [একক ভরের জন্য]

$$c_s=c \;-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\left(\frac{dP}{dT}\right)_{Sat} \quad \cdots \quad (10\cdot 12b)$$

দশান্তরের সময় দুইটি দশাতেই চাপ সমান—এই কারণে $(dP/dT)_{Sat}$ উভয় দশাতে একই হইবে।

সমীকরণ (10·12b)-এর সাহায্যে

$$\frac{dL}{dT}=\frac{L}{T}+(c_p)_f-(c_p)_i-T\left(\frac{dP}{dT}\right)_{Sat}\left[\left(\frac{\partial v_f}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P\right]$$

$$=\frac{L}{T}+(c_p)_f-(c_p)_i-\frac{L}{v_f-v_i}\left[\left(\frac{\partial v_f}{\partial T}\right)_P-\left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P\right] \quad \cdots \quad (10\cdot 13)$$

$(c_p)_f$ ও $(c_p)_i$ দশান্তরের সময় দুইটি দশাতে স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ। লীন তাপের পরিবর্তন হার জানা থাকিলে সমীকরণ (10·13)-এর সাহায্যে দুইটি দশাতে স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপের অন্তর হিসাব করিতে পারিব—পক্ষান্তরে পরীক্ষা হইতে ঐ অন্তর জানিবার পরে পূর্বোক্ত সমীকরণের সাহায্যে লীন তাপের পরিবর্তন হার জানা সম্ভব হইবে। উদাহরণ স্বরূপ বরফ গলিয়া জলে রূপান্তরিত হইবার সময়ে 0°C উষ্ণতায়—

জলের আপেক্ষিক তাপ $=(c_p)_f=1$ cal

বরফের আপেক্ষিক তাপ $=(c_p)_i=\cdot 505$ cal

গলন লীনতাপ $=L=80$ cal

1 গ্রাম জলের আয়তন $=v_f=1$ cc

1 গ্রাম বরফের আয়তন $=v_i=1\cdot 09$ cc

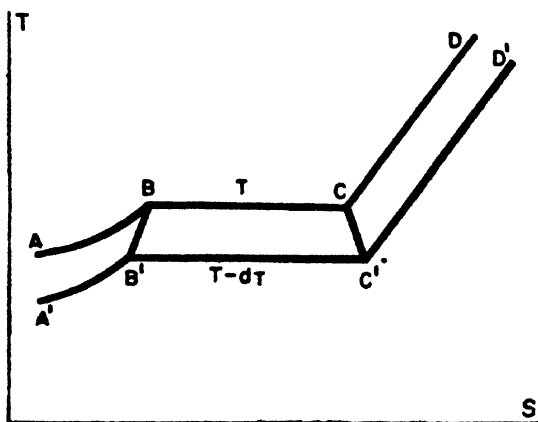
এবং $\left(\frac{\partial v_f}{\partial T}\right)_P=-\cdot 00006$cc/°C ও $\left(\frac{\partial v_i}{\partial T}\right)_P=\cdot 00011$ cc/°C

$$\text{সুতরাং}\quad \frac{dL}{dT} : : \frac{80}{273}+1-{}^{\cdot}505-\frac{80}{1-1{}^{\cdot}09}$$

$$[-{}^{\cdot}00006-{}^{\cdot}00011]$$

$$={}^{\cdot}64 \text{ cal}/^{\circ}\text{K}={}^{\cdot}64 \text{ cal}/^{\circ}\text{C}$$

বরফের উপর চাপ বৃদ্ধির কারণে যদি উহার গলন উষ্ণতা 1°C হ্রাস পায় তবে সেক্ষেত্রে লীন তাপ ·64 cal হ্রাস পাইবে।

উষ্ণতা-এনট্রপি লেখ-র সাহায্যে ক্লসিয়াসের সমীকরণ (Clausius equation from T − S diagram)—মনে করি স্থির চাপে তাপ-গ্রহণে কোন বস্তু এক দশা হইতে অন্য দশায় পরিবর্তিত হইয়াছে। এই পরিবর্তন উষ্ণতা-এনট্রপি চিত্রে (চিত্র 10·2) ABCD লেখ সাহায্যে

চিত্র 10·2

চিহ্নিত করা যায়। AB অংশে উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে এনট্রপিও বৃদ্ধি পায়—এখানে তাপ-গ্রহণে বস্তু কেবলমাত্র উত্তপ্ত হইয়াছে। BC অংশে উষ্ণতা T স্থির থাকে কিন্তু এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। এই অংশে বস্তু একটি দশা হইতে সম্পূর্ণরূপে অন্য একটি দশাতে রূপান্তরিত হয়। স্থির চাপ ও উষ্ণতায় বস্তুর অবস্থার রূপান্তর ঘটিয়াছে—এবং এই অবস্থায় লীন তাপ L। দশান্তরের পর CD অংশে বস্তু উত্তপ্ত হয় এবং এই সময়ে তাপ-গ্রহণে উহার এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। অনুরূপভাবে অন্য একটি স্থির নির্দিষ্ট চাপে A′B′C′D′ ঐ একই পরিবর্তনকে নির্দেশ করে। B′C′ অংশ উষ্ণতা স্থির থাকে, এবং মনে করা যাক, ঐ সময়ের উষ্ণতা $T-dT$। মনে করি, চাপে $T-dT$ উষ্ণতায় বস্তুর লীন তাপ $L-dL$। চিত্রে BB′ ও CC′ যুক্ত করা গেল।

একক ভরের কোন বস্তুকে B′BCC′B পথে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনিতে বিভিন্ন সময়ে তাপ-বিনিময় হইবে—

(i) BB′ পথে গৃহীত তাপ c_1dT

(ii) BC পথে গৃহীত তাপ L

(iii) CC′ পথে বর্জিত তাপ c_2dT

এবং (iv) C′B পথে বর্জিত তাপ $(L-dL)$

আবর্তন কালে মোট গৃহীত তাপ

$$\delta Q = L-(L-dL)+c_1dT-c_2dT$$

$$= L-\left(L-\frac{dL}{dT}dT\right)+c_1dT-c_2dT$$

$$= \frac{dL}{dT}dT+(c_1-c_2)dT \qquad \cdots \qquad (10\cdot14)$$

উষ্ণতা-এনট্রপি লেখ সম্পর্কিত আলোচনা হইতে বলা যায় যে, δQ প্রকৃতপক্ষে B′BCC′ ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলের সমান। B′BCC′ ক্ষেত্রকে মোটামুটিভাবে একটি আয়তক্ষেত্র চিন্তা করা যায় এবং

$$\square\ B'BCC' \fallingdotseq BC \times BB$$

কিন্তু $BC = dS = \frac{L}{T}$ এবং $BB \simeq dT$

$$\therefore \quad \delta Q = \frac{L}{T}dT = \frac{dL}{dT}dT+(c_1-c_2)dT$$

অথবা $$\frac{dL}{dT} = \frac{L}{T}+(c_2-c_1) \qquad \cdots \qquad (10\cdot15)$$

10·5. সম্পৃক্ত বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ (Specific heat of saturated vapour) : সাধারণভাবে আপেক্ষিক তাপ

$$c = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{du}{dT}+P\frac{dv}{dT} \qquad \cdots \qquad (10\cdot16a)$$

সম্পৃক্ত বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ হিসাব করিবার সময় প্রত্যেকটি অবকল

গুণাংককে সম্পৃক্ত অবস্থায় চিন্তা করিতে হইবে (differential coefficients refer to saturation curve) এবং উপরের সমীকরণে P সম্পৃক্ত বাষ্প চাপ বুঝাইবে, অর্থাৎ ;

$$(c_{vap})_{sat} = \left(\frac{du}{dT}\right)_{sat} + \left[P\frac{dv}{dT}\right]_{sat} \quad \cdots \quad (10{\cdot}16b)$$

উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পায় সুতরাং সম্পৃক্ত অবস্থায় বাষ্পকে উত্তপ্ত করিতে গেলে একই সঙ্গে উহাকে সংনমিত করিতে হইবে। রুদ্ধতাপ সংনমনে বাষ্প অতিতাপিত (super heated) হইবার সম্ভাবনা থাকে। উপযুক্ত পরিমাণে তাপ শোষণ করিয়া বাষ্পকে অতিতাপন হইতে রক্ষা করা যায়। উপরের সমীকরণে ডান পার্শ্বের প্রথম পদটি বাষ্পের 1° উষ্ণতা বৃদ্ধি করিতে যে তাপ প্রয়োজন তাহার হিসাব দেয়। বাষ্পকে সম্পৃক্ত অবস্থায় রাখিতে সংনমনের ফলে যে তাপ উৎপন্ন হয় দ্বিতীয় পদটি তাহার পরিমাণ নির্দেশ করে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে ঐ পরিমাণ তাপ বর্জন করিতে পারিলে তবেই উষ্ণতা স্থির থাকিবে। এক্ষেত্রে প্রথম পদটি ধনাত্মক, এবং দ্বিতীয় পদটি ঋণাত্মক রাশি (যেহেতু $dv = -Ve$)। এই কারণে সম্পৃক্ত বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ ধনাত্মক রাশি, ঋণাত্মক রাশি অথবা শূন্য (zero) এই তিনটির যে-কোন একটি হওয়া সম্ভব—

1. সংনমনের কারণে উৎপন্ন তাপ উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য গৃহীত তাপের চেয়ে কম। সেক্ষেত্রে স্থির চাপে উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য বাষ্প যে পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিবে সংনমনের পর উষ্ণতা স্থির রাখিতে তাহার চেয়ে কম তাপ বর্জন করিতে হইবে। সুতরাং বাষ্পকে সম্পৃক্ত অবস্থায় রাখিয়া উষ্ণতা বৃদ্ধি করিতে গেলে মোটের উপর বাহির হইতে তাপ গ্রহণ করিতে হয় এবং ঐ কারণে c_s ধনাত্মক রাশি।

2. সংনমনে উৎপন্ন তাপ উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য গৃহীত তাপের চেয়ে বেশী। ফলে মোটের উপর পারিপার্শ্বিক মাধ্যমকে তাপ দেওয়া সত্ত্বেও উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। সম্পৃক্ত বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ c_s এই ক্ষেত্রে ঋণাত্মক রাশি।

3. গৃহীত তাপ বর্জিত তাপের সমান হইলে c_s-এর মান শূন্য (zero) হইবে।

সমীকরণ ($10{\cdot}12b$)-কে ($10{\cdot}3$)-এর সাহায্যে লিখিলে

$$(c_s)_1 = (c_p)_1 - \frac{L}{v_2 - v_1}\frac{dv_1}{dT} \quad \cdots \quad (10{\cdot}17)$$

জলের জন্য $L=540$ cal—বাষ্পের আপেক্ষিক আয়তন v_2 প্রায় 1674 cc ; পক্ষান্তরে জলের আপেক্ষিক আয়তন $v_1=1$ cc এবং $dv_1/dT=\cdot001$ cc/°C। 100°C উষ্ণতায় জলের আপেক্ষিক তাপ প্রায় 1 cal। সমীকরণের ডানদিকে দ্বিতীয় পদটি প্রথম পদের তুলনায় খুবই ছোট—এইজন্য $(c_s)_1=(c_p)_1$।

স্ফুটনাঙ্কে তরলের আপেক্ষিক তাপ জানিতে পারিলে সম্পৃক্ত বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ হিসাব করা যাইবে। ক্লসিয়াসের সমীকরণ—

$$(c_s)_2-(c_s)_1=\frac{dL}{dT}-\frac{L}{T}$$

অথবা
$$(c_s)_2=(c_p)_1+\frac{dL}{dT}-\frac{L}{T} \qquad \cdots \quad (10\cdot18a)$$

সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পের (saturated steam) জন্য

$T=373^\circ$K এবং $L=540$ cal

100°C উষ্ণতায় জলের আপেক্ষিক তাপ $=(c_p)_1=1\cdot007$ cal

$$\left(\frac{dL}{dT}\right)_{T=373}=-\cdot64 \text{ cal/°C}$$

$$\therefore \qquad (c_s)_2=1\cdot007-\cdot64-\frac{540}{373}$$
$$=-1\cdot07 \text{ cal}$$

অন্যভাবে, স্থিরচাপে বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ জানিলে আমরা সম্পৃক্ত বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ হিসাব করিতে পারিব। সমীকরণ (10·12b) ও (10·3)এর সাহায্যে সম্পৃক্ত বাষ্পের জন্য

$$(c_s)_2=(c_p)_2-\frac{L}{v_2-v_1}\frac{dv_2}{dT} \qquad \cdots \quad (10\cdot18b)$$

100°C-এ বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ ·47 cal এবং dv_2/dT
$=4\cdot813$ cc/°C।

উপরের সমীকরণের সাহায্যে $(c_s)_2=\cdot47-\frac{540}{1673}\times4\cdot813$
$$=-1\cdot07 \text{ cal}$$

সম্পৃক্ত বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ হিসাব করিবার জন্য সমীকরণ (10·18a) এবং (10·18b)-এর মধ্যে যে-কোন একটিকে কাজে লাগানো চলে।

উভয় সমীকরণ হইতে আমরা একই সিদ্ধান্তে পৌঁছাইব। দেখা গেল সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পের (saturated steam) আপেক্ষিক তাপ $-1·07$ ক্যালরি—কিভাবে ইহাকে ব্যাখ্যা করিতে পারি? 100°C ও 101°C উষ্ণতায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ যথাক্রমে 760 mm ও 787 mm পারদ-স্তম্ভের চাপের সমান। সেই কারণে স্থির চাপে 100°C উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পকে 101°C পর্যন্ত উত্তপ্ত করিলে উহা অসম্পৃক্ত হইয়া পড়ে। এই সময় উহাকে সম্পৃক্ত অবস্থায় রাখিবার জন্য বাষ্পকে সংনমিত করিয়া উহার চাপ 787 mm পারদ স্তম্ভের চাপের সমান করিতে হইবে—ইহার ফলে উষ্ণতা 101°C এর চেয়ে বেশী হইবার সম্ভাবনা থাকে—পারিপার্শ্বিক মাধ্যমকে তাপ দিলে তবেই উষ্ণতা 101°C অতিক্রম করিবে না। বাষ্পকে উত্তপ্ত করিয়া 101°C-এ তুলিতে যে পরিমাণ তাপ গ্রহণ করিতে হইয়াছে বর্জিত তাপ তাহার চেয়ে 1·07 ক্যালরি বেশী। অন্যভাবে বলা যায়, 100°C উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের চাপ 760 mm এর পরিবর্তে 787 mm পারদ স্তম্ভের সমান করিবার পর উহা হইতে 1·07 ক্যালরি তাপ সরাইয়া লইলে তবেই উষ্ণতা 101°C-এ দাড়াইবে নতুবা উষ্ণতা 101°C-এর চেয়ে বেশী হইবে। ইথার বাষ্পের ক্ষেত্রে সংনমনের পরেও বাহির হইতে তাপ দিলে তবেই উষ্ণতা 1°C বৃদ্ধি পাইবে—সেজন্য সম্পৃক্ত ইথার বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ ধনাত্মক রাশি বিবেচিত হইবে।

উদাহরণ। ইথারের স্ফুটনাঙ্ক 35°C; এবং ঐ উষ্ণতায় তরল ইথারের আপেক্ষিক তাপ 0·55 cal। 35°C ও 40°C উষ্ণতাতে উহার বাষ্পীভবনের লীন তাপ যথাক্রমে 90·2 cal ও 89·5 cal। সম্পৃক্ত ইথার বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ কত?

প্রশ্নানুসারে $T = 35° + 273° = 308°K$, $L = 90·2$ cal.

$$\frac{dL}{dT} = \frac{89·5 - 90·2}{40 - 35} = -\frac{·7}{5} = -·140 \text{ cal/°C}$$

$$\text{এবং } \frac{L}{T} = \frac{90·2}{308} = 0·293 \text{ cal/°C}$$

35°C উষ্ণতায় তরল ইথারের আপেক্ষিক তাপ $(c_p)_1 = ·550$ cal

$$\therefore \quad (c_s)_2 = (c_p)_1 + \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \qquad [\text{সমীকরণ } 10\text{·}18a]$$

$$= 0\text{·}550 - 0\text{·}140 - 0\text{·}293 = +0\text{·}117 \text{ cal.}$$

10·6. কঠিন-তরল-বাষ্পীয় দশাতে সাম্য (Solid-liquid-vapour equilibrium)—ত্রৈধবিন্দু (Triple point) :

আমরা কেবলমাত্র বস্তুর কঠিন ও তরল দশা অথবা তরল ও বাষ্পীয় দশার মধ্যে সাম্যাবস্থার উল্লেখ করিয়াছি। একইভাবে বস্তু কঠিন ও বাষ্পীয় দশায় পরস্পরের সঙ্গে সাম্যে থাকিতে পারে। সাম্যাবস্থায় চাপ ও উষ্ণতা নির্দিষ্ট কিন্তু ইহাদের মধ্যে মাত্র একটিকেই সাম্যাবস্থার নিরপেক্ষ স্থিতিমাপ বলিতে পারি।

তরল পদার্থের বাষ্পীভবনে বিভিন্ন উষ্ণতায় সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ OA রেখার উপর এক-একটি বিন্দু দ্বারা নির্দিষ্ট হইয়াছে [চিত্র 10·3]। এই রেখার উপরিস্থিত প্রত্যেকটি বিন্দুতে নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় তরল ও উহার বাষ্প পরস্পরের সঙ্গে সাম্যে থাকে। আলোচনার সুবিধার জন্য আমরা একটি পাত্রে জল ও উহার বাষ্পের সাম্যাবস্থা চিন্তা করিব। OA রেখাটি A বিন্দুতে শেষ হইয়াছে এবং ঐ বিন্দুর জন্য যে উষ্ণতা তাহার চেয়ে বেশী উষ্ণতায় H_2O তরল অবস্থায় থাকা সম্ভব নয়। তেমনি আরম্ভ বিন্দু O-এর জন্য নির্দিষ্ট উষ্ণতার নিচে তরল H_2O-এর অস্তিত্ব থাকিতে পারে না। OA রেখাস্থিত যে-কোন বিন্দু l সাপেক্ষে একটি নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতা রহিয়াছে। যদি ঐ উষ্ণতায় চাপ বাড়াইয়া অন্য কোন বিন্দু m-এ পৌঁছানো যায় তবে বাষ্প সম্পূর্ণরূপে জলে রূপান্তরিত হইবে—এই সময় বাষ্পীয় দশাটি একেবারেই লোপ পাইবে। আবার একই উষ্ণতায় চাপ কমাইয়া অন্য একটি বিন্দু n-এ পৌঁছাইলে জল সম্পূর্ণরূপে বাষ্পীভূত হইবে। অর্থাৎ, দশা চিত্রে OA রেখার উপরের দিকে পাত্রে কেবলমাত্র জল এবং নিচের দিকে কেবলমাত্র বাষ্প থাকিতে পারে। এই রেখাটিকে জল ও জলীয় বাষ্প—এই দুইটি দশার সীমারেখা বলা চলে।

OA রেখায় জল ও জলীয় বাষ্প পরস্পরের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় থাকে বলিয়া ঐ রেখার উপর প্রত্যেকটি বিন্দুতে $g_{\text{liquid}} = g_{\text{vapour}}$

ঐ রেখাটির সমীকরণ হইবে—$g_{\text{liquid}} - g_{\text{vapour}} = 0 \qquad (10\text{·}19a)$

ক্ল্যাপেরনের সমীকরণ হইতে দেখা যায় যে, ঐ রেখার নতি

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{L_2}{T(v_g - v_l)} \qquad \cdots \qquad (10\cdot19b)$$

L_2 বাষ্পীভবনের লীন তাপ, v_g ও v_l যথাক্রমে বাষ্পীয় ও তরল অবস্থায় H_2O-এর আপেক্ষিক আয়তন।

0°C উষ্ণতায় OA রেখার নতি

$$[dP/dT]_{T=273} = \frac{607 \times 4\cdot2 \times 10^7}{273 \times 21 \times 10^4} \text{ dynes/cm}^2/°C$$
$$= \cdot337 \text{ mm of Hg/°C}$$

জলের পরিবর্তে পাত্রে বরফ রাখিলে বরফ উহার বাষ্পের সহিত সাম্যাবস্থায় থাকিবে। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বরফেরও একটি নির্দিষ্ট বাষ্পচাপ আছে—যদিও এই বাষ্পচাপ খুবই কম। উষ্ণতা বৃদ্ধির ফলে ঐ বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পায়। চিত্রে BO রেখা বিভিন্ন উষ্ণতায় বরফের বাষ্পচাপ নির্দেশ করে। এই রেখার উপর প্রত্যেকটি বিন্দুর জন্য নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় বরফ ও বাষ্প একই সঙ্গে সহাবস্থান করে। কিন্তু কোন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বরফের উপর চাপ যদি BO রেখার জন্য ঐ উষ্ণতায় যে চাপ তাহার চেয়ে কম হয় তবে কেবলমাত্র বাষ্প এবং চাপ যদি বেশী হয় তবে কেবল মাত্র বরফ পাওয়া যাইবে। BO রেখাটি H_2O-এর বরফ ও বাষ্পীয় দশার মধ্যে সীমারেখা এবং কেবলমাত্র ঐ রেখার জন্য নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় বরফ ও বাষ্পকে একই সঙ্গে পাওয়া সম্ভব।

BO রেখার সমীকরণ

$$g_{solid} - g_{vap} = 0 \qquad \cdots \qquad (10\cdot20a)$$

এবং উহার নতি হইবে $\dfrac{dP}{dT} = \dfrac{L_s}{T(v_g - v_s)} \qquad \cdots \qquad (10\cdot20b)$

L_s ঊর্ধ্ব পাতনের লীন তাপ (latent heat of sublimation) এবং v_s 1-গ্রাম বরফের আয়তন।

0°C উষ্ণতায় BO রেখার নতি

$$\left[\frac{dP}{dT}\right]_{T=273} = \frac{687 \times 4\cdot2 \times 10^7}{273 \times 21 \times 10^4} \text{ dynes/cm}^2/°C$$
$$= \cdot376 \text{ mm of Hg/°C}$$

অতএব দেখা গেল যে, BO ও OA একই রেখার দুইটি অংশ হইতে পারে না—ইহারা দুইটি পৃথক্ রেখা। OA রেখার তুলনায় BO রেখা কিছুটা বেশী মাত্রায় খাড়া। পাত্রে বরফ ও বরফ-গলা জল—এই দুই দশা পরস্পরের সঙ্গে সাম্যে থাকা সম্ভব। বরফের গলনাঙ্ক বা জলের হিমাঙ্ক প্রযুক্ত চাপের উপর নির্ভর করে। চিত্রে OC রেখা বিভিন্ন চাপে বরফের গলনাঙ্ক বা জলের হিমাঙ্ক নির্দেশ করিতেছে। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপ OC রেখার উপরিস্থিত বিন্দুতে যে চাপ তাহার চেয়ে কম হইলে কেবলমাত্র বরফ এবং বেশী হইলে কেবলমাত্র জল পাওয়া যাইবে। অন্যভাবে বলা যায় যে, দশা চিত্রে OC রেখার বাম পার্শ্বের অবস্থা বরফ দশা এবং ডান পার্শ্বের অবস্থা তরল দশা (জল) বুঝাইবে। OC রেখা বরফ ও জলের সীমারেখা। কেবলমাত্র এই রেখার বিভিন্ন বিন্দুর জন্য নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় বরফ ও জল সাম্যে থাকিবে।

OC রেখার সমীকরণ

$$g_{solid} - g_{liquid} = 0 \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}21a)$$

এবং ঐ রেখার নতি $\dfrac{dP}{dT} = \dfrac{L_1}{T(v_l - v_s)}$ $\qquad \cdots \qquad (10{\cdot}21b)$

L_1 গলনের লীন তাপ এবং পূর্বের মত v_l ও v_s যথাক্রমে এক গ্রাম জল ও বরফের আয়তন।

0°C উষ্ণতায় এই রেখাটির নতি

$$\left[\frac{dP}{dT}\right]_{T=273} = \frac{80 \times 4{\cdot}2 \times 10^7}{273(1 - 1{\cdot}09)} \text{ dynes/cm}^2/^\circ\text{C}$$

$$= -9{\cdot}7 \times 10^4 \text{mm. of Hg}/^\circ\text{C}$$

OC রেখাটি যথেষ্টই খাড়া এবং বাম দিকে কিছুটা হেলিয়া থাকিবে—ইহা চাপ বৃদ্ধির ফলে গলনাঙ্ক হ্রাস পাওয়া বুঝাইতেছে। বরফ ব্যতীত বিসমাথের ক্ষেত্রেও এইরূপ হইবে। রেখাটি খুব বেশীমাত্রায় খাড়া হওয়ার অর্থ হইল এই যে, গলনাঙ্ক সামান্য মাত্র হ্রাস বা বৃদ্ধি করিতে গেলে চাপ যথেষ্ট পরিমাণে পরিবর্তন করিতে হইবে। বরফ ও বিসমাথ্ ব্যতীত অন্যান্য অধিকাংশ ক্ষেত্রেই গলনের ফলে আয়তন বৃদ্ধি পায় এবং সেই কারণে ঐ সকল ক্ষেত্রে OC রেখা কিছুটা ডান দিকে হেলিয়া যাইবে।

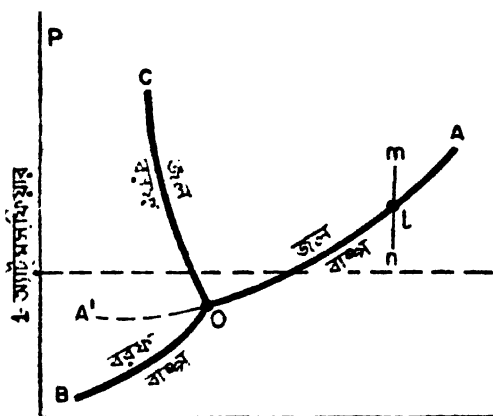
দেখা গেল OA, OB এবং OC রেখা তিনটি পৃথক্‌ভাবে কোন না কোন দুইটি দশার সাম্য নির্দেশ করিতেছে। দশা চিত্রে AOC, COB এবং

BOA অংশে H_2O-কে যথাক্রমে কেবলমাত্র জল, বরফ ও বাষ্পীয় অবস্থায় পাওয়া যাইবে। সাম্য রেখাত্রয় OA, OB, OC-এর সাধারণ বিন্দু O-তে উহারা পরস্পরের সহিত যুক্ত হইতেছে। সুতরাং এই O বিন্দুতে একই সঙ্গে জল, বরফ ও বাষ্প এই তিনটি দশার অস্তিত্ব সম্ভব। O-বিন্দু একই সঙ্গে তিনটি দশার সাম্যাবস্থা নির্দেশ করে—এই বিন্দুকে ত্রৈধ বিন্দু (triple point) বলে। যে পরিমাণেই জল লওয়া হউক না কেন ত্রৈধ বিন্দুর জন্য নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় তিনটি দশা একত্রে সাম্যে থাকিবে। জলের জন্য ত্রৈধ বিন্দুর উষ্ণতা হইবে $0°C$-এর খুব কাছে। সহজেই এই উষ্ণতা হিসাব করা যায়।

শূন্য ডিগ্রি সেণ্টিগ্রেড উষ্ণতায় সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পচাপ 4·58 mm পারদ দৈর্ঘ্যের জন্য যে চাপ তাহার সমান, কিন্তু এই উষ্ণতায় বরফকে গালাইতে গেলে উহাতে 760 mm পারদ দৈর্ঘ্যের চাপ প্রয়োগ করিতে হইবে। উষ্ণতার সামান্য তারতম্যে বাষ্পচাপের পরিবর্তন খুবই সামান্য কিন্তু OC রেখাটি খুব খাড়া বলিয়া চাপ যথেষ্ট পরিমাণে পরিবর্তন করিলে তবেই গলনাঙ্কের সামান্য তারতম্য হইতে পারে। আমাদের জানিতে হইবে—কোন্ উষ্ণতায় বরফের গলন চাপ 4·58 mm পারদ স্তম্ভের চাপের সমান। ক্ল্যাপেরনের সমীকরণে বরফ গলনের ক্ষেত্রে, $dP = 755{\cdot}4$ mm পারদ দৈর্ঘ্যের চাপ ধরিলে $dT = {\cdot}0075°C$। সুতরাং জলের জন্য ত্রৈধ বিন্দুর স্থানাঙ্ক, $T = {\cdot}0075°C$ এবং $P = 4{\cdot}58$ mm পারদ স্তম্ভের চাপ।

ত্রৈধ বিন্দুতে থাকা অবস্থায় চাপ অথবা উষ্ণতার সামান্য মাত্র পরিবর্তনে একটি দশা লোপ পাইবে। যদি স্থির চাপে উষ্ণতা সামান্য বাড়ানো হয় তবে উহাতে কোন বরফ থাকিবে না। ঐরূপ একই উষ্ণতায় চাপ সামান্য বাড়াইলে আর বাষ্প পাওয়া যাইবে না। কখনও কখনও H_2O-কে তরল অবস্থায় ত্রৈধ বিন্দুর কম উষ্ণতায় লইয়া যাওয়া সম্ভব হয়। কোন তরলকে উহার হিমাঙ্কের চেয়ে কম উষ্ণতায় তরল হিসাবে রাখা সম্ভব হইলে তাহাকে অতি-শীতলীকরণ (super cooling) বলা হয়—অতিশীতল অবস্থায় জলের বাষ্পচাপ OA′ রেখাকে (AO রেখাকে পশ্চাৎদিকে প্রসারিত করিয়া OA′ রেখা অঙ্কিত হইয়াছে) অনুসরণ করিবে। এই সময়ে জল ও জলীয় বাষ্পের মধ্যে দুঃস্থিত সাম্যের (metastable equilbrium) সৃষ্টি হয়। এই সাম্য খুবই ক্ষণস্থায়ী—সামান্য মাত্র বরফের উপস্থিতিতে মুহূর্তে সমস্ত জল বরফে পরিণত হয় এবং সেই সময় বিভিন্ন উষ্ণতায় বাষ্পচাপ

OB রেখাকে অনুসরণ করে। চিত্র হইতে দেখা যায় যে, দুঃস্থিত সাম্যাবস্থার বাষ্পচাপ স্থায়ী সাম্যাবস্থায় যে বাষ্পচাপ তাহার চেয়ে বেশী—সেই কারণেই তন্ত্র দুঃস্থিত সাম্যাবস্থা হইতে স্থায়ী সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইতে সচেষ্ট হইবে। দুঃস্থিত সাম্য রেখা OA′-এর দৈর্ঘ্য খুবই কম, কারণ অতিশীতল অবস্থায় কিছুদূর অগ্রসর হওয়ার পর স্বতঃপ্রণোদিতভাবে জল বরফে রূপান্তরিত হয়। চিত্র (10·3)—জলের দশা চিত্র বা phase diagram বলিয়া অভিহিত হয়। দশা চিত্র হইতে বস্তুর বিভিন্ন দশায় সাম্য সংক্রান্ত সমস্ত তথ্যই জানা যায়।

বিভিন্ন ভৌত দশায় CO_2-এর সাম্যাবস্থা হইবে জলের-ই অনুরূপ। সেই কারণে উহার দশা চিত্রের সহিত H_2O দশা চিত্রের খুব মিল রহিয়াছে। CO_2-এর ত্রৈধ বিন্দুতে চাপ $P = 5·11$ অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার এবং উষ্ণতা

চিত্র 10·3

$T = 56·6\ °C$। ত্রৈধ বিন্দুতে চাপ 1 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার অপেক্ষা বেশী হইলে 1 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার চাপে অঙ্কিত অনুভূমিক রেখাটি [চিত্র 10·3-এ ভগ্ন রেখাটি] সরাসরি কঠিন দশা হইতে বাষ্পীয় দশায় প্রবেশ করে। এই সকল পদার্থকে কঠিন অবস্থায় স্বাভাবিক চাপে উত্তপ্ত করিলে উহা তরলে রূপান্তরিত না হইয়া সরাসরি বাষ্পে পরিণত হয়—ইহাকে ঊর্ধ্বপাতন বলে। চন্দ্র পৃষ্ঠে বরফকে উত্তপ্ত করিলে এইরূপ একটি অবস্থার সৃষ্টি হইবে।

10·7. অ-সমসত্ত্ব তন্ত্রে সাম্যাবস্থা ও গিব্‌সের দশা-নীতি (Equilibrium of a heterogeneous system and Gibbs' phase rule) : দশা চিত্র হইতে দেখা গেল যে, কোন বস্তুর তিনটি ভৌত অবস্থা বা দশা থাকিলে কেবলমাত্র একটি নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতাতেই

তিনটি দশা সাম্যে থাকিতে পারে। কোন কারণেই, কোন পরিবর্তনের ফলে অন্য কোন চাপ ও উষ্ণতায় তিনটি দশার সাম্য সম্ভব নয়। এই বক্তব্যটিকে অ-সমসত্ত্ব তন্ত্রের সাম্য সংক্রান্ত একটি মূল নীতির অনুসিদ্ধান্ত বলা চলে—মূল নীতিকে গিব্‌সের দশা নীতি বলা হয়। যে-কোন অ-সমসাত্ত্বিক সাম্যাবস্থা (heterogeneous equilibrium) পর্যালোচনা করিবার পক্ষে গিব্‌সের দশা নীতি বিশেষ তাৎপর্যপূর্ণ। দশা নীতি আলোচনা করিবার পূর্বে এই সম্পর্কে যে সকল পারিভাষিক শব্দ (technical term) ব্যবহৃত হইবে তাহাদের ব্যাখ্যা করা প্রয়োজন।

1. **দশা** (Phase)—অ-সমসত্ত্ব তন্ত্রের উপাদান বা উপাদানগুলি বিভিন্ন ভৌত অবস্থায় থাকে। ইহাদের প্রত্যেকটিকে উহার 'দশা' বলা হয়। প্রত্যেকটি দশাই একটি করিয়া সমসত্ত্ব অংশ। অ-সমসত্ত্ব তন্ত্রের বিভিন্ন দশাগুলি একটি করিয়া তল দ্বারা বিভক্ত বা বিযুক্ত থাকে। সেই কারণে এইভাবে দশার সংজ্ঞা দেওয়া যায়—

'দশা হয় তন্ত্রের একটি সমসত্ত্ব অংশ। ইহা একটি নির্দিষ্ট তল দ্বারা আবদ্ধ এবং ইহার ভৌত অবস্থা তন্ত্রের অন্য অংশের ভৌত অবস্থা হইতে পৃথক্ হইবে।' দশার সংখ্যা নির্দেশ করিতে 'P' অক্ষরটি ব্যবহৃত হইবে।

যদি কোন আবদ্ধ পাত্রে জল ও জলীয় বাষ্প থাকে তবে ঐ ক্ষেত্রে তরল ও গ্যাস দুইটি দশা-ই বর্তমান। এখানে দশা সংখ্যা হইতেছে দুই। গ্যাস ও তরল এই দুইটি দশা পরস্পরের মধ্যে একটি তল দ্বারা বিভক্ত। কেবলমাত্র জলের ত্রৈধ বিন্দুতে, কঠিন (বরফ), তরল (জল) ও গ্যাস (জলীয় বাষ্প) —এই তিনটি দশাই বর্তমান। প্রত্যেকটি দশাকেই একটি করিয়া সমসত্ত্ব অংশ বলা যায়। দশাগুলির একটি অন্যটি হইতে একটি তল দ্বারা সম্পূর্ণরূপে বিচ্ছিন্ন অবস্থায় থাকে। বিভিন্ন দশার সমসত্ত্ব অংশগুলি প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে রাসায়নিক বিচারে বিশুদ্ধ হইবেই একথা জোর করিয়া বলা চলে না। দুই বা ততোধিক বাষ্পের মিশ্রণে মাত্র একটি দশার উদ্ভব হয়। অনুরূপভাবে দুই বা ততোধিক মিশ্রণীয় তরল (miscible liquid) একটিমাত্র দশার সৃষ্টি করে। মনে করা যাক, একটি আবদ্ধ পাত্রে লবণ ও চিনির লঘু দ্রবণ এবং দ্রবণের উপরে বাষ্প জমা হইয়াছে। এক্ষেত্রে দ্রবণটি বিশুদ্ধ দ্রবণ নয় কিন্তু তৎসত্ত্বেও তন্ত্রের দশা সংখ্যা দুই—তরল দশা ও গ্যাসীয় দশা। কঠিন পদার্থ সকল সময়ে একটি অন্যটি হইতে পৃথক্ থাকে এবং এই কারণে উহাদের

প্রত্যেকটির জন্য একটি করিয়া দশা গণনা করা হয়। ক্যাল্‌সিয়াম কার্বোনেট ($CaCO_3$) বিয়োজিত (dissociates) হইলে ক্যাল্‌সিয়াম অক্সাইড (CaO) এবং কার্বন ডাই-অক্সাইড (CO_2) উৎপন্ন হইয়া থাকে। এই মিশ্রণের দশা সংখ্যা তিন—একটি গ্যাসীয় দশা (CO_2) এবং দুইটি কঠিন দশা (CaO) এবং ($CaCO_3$)।

2. **অবয়ব** (Component)—যেহেতু প্রত্যেকটি দশা একটি করিয়া সমসত্ত্ব অংশ সেই কারণে দশা মাত্রের বিভিন্ন অংশে ঘনত্ব, চাপ, উষ্ণতা এবং রাসায়নিক সংস্থিতি (chemical composition) একই থাকে। ইহাদের মধ্যে কেবলমাত্র চাপ, উষ্ণতা ও রাসায়নিক সংস্থিতি হইতেই দশার বর্ণনা সম্পূর্ণ হয়—কারণ অন্যান্য সংকীর্ণ ধর্ম বা intensive property (যেমন ঘনত্ব, আপেক্ষিক তাপ ইত্যাদি) এগুলির উপর নির্ভর করে।

যে সকল পদার্থ লইয়া তন্ত্রটি গঠিত তাহাদের আমরা তন্ত্রের উপাদান বলি। উপাদানগুলির আনুপাতিক গাঢ়ত্ব হইতেই দশার সংস্থিতি জানা যায়। অনেক ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে, রাসায়নিক সংস্থিতি জানিতে পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেকটি উপাদানের গাঢ়ত্ব না জানিলেও চলে—কয়েকটি মাত্র উপাদানের গাঢ়ত্ব হইতে অন্য উপাদানগুলির গাঢ়ত্ব নির্ণয় করা সম্ভব হয়। আবার অনেক ক্ষেত্রে প্রত্যেকটি উপাদানের গাঢ়ত্ব পৃথক্‌ভাবে স্থির করিতে পারিলে তবেই রাসায়নিক সংস্থিতি জানা যায়।

'ন্যূনতম যে কয়েকটি নিরপেক্ষ রাসায়নিক উপাদানের (যৌগ অথবা মৌল) সাহায্যে প্রত্যেকটি দশার সংস্থিতি জানা সম্ভব তাহাদের তন্ত্রের অবয়ব—এবং ঐ সংখ্যাকে অবয়ব সংখ্যা বলা হয়।' অবয়ব সংখ্যা বুঝাইতে C অক্ষরটি ব্যবহার করা হইবে।

নিরপেক্ষ উপাদান বলিতে আমরা কি বুঝিব সেই সম্পর্কে কিছু আলোচনা করা যাক। প্রকৃতপক্ষে রাসায়নিক মৌলগুলির [মৌল অবস্থায় এবং যৌগ পদার্থের অংশ হিসাবে] আনুপাতিক ভর হইতে, নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায়, উৎপন্ন বিভিন্ন যৌগের আনুপাতিক ভর জানিতে পারিব। এই কারণে দশার রাসায়নিক সংস্থিতি জানিতে গেলে প্রত্যেকটি উপাদানের [যৌগ ও মৌল অবস্থায়] আনুপাতিক ভর প্রত্যক্ষভাবে জানিবার প্রয়োজন হয় না—মাত্র কয়েকটি জানিলেই চলিবে।

প্রথমেই আমরা গ্যাসীয় দশায় নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় নির্দিষ্ট ভরের হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের একটি মিশ্রণের কথা চিন্তা করি। হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন মৌলের সহযোগে প্রধানতঃ H_2O যৌগ উৎপন্ন হয়। চাপ ও উষ্ণতার উপর উৎপন্ন যৌগের পরিমাণ নির্ভর করে। সুতরাং মৌল H_2, O_2 এবং যৌগ H_2O সহযোগে যে গ্যাসীয় দশার উদ্ভব হয় তাহার সংস্থিতি স্থির করিতে হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন মৌলের গাঢ়ত্ব জানিলেই চলিবে। এক্ষেত্রে গ্যাসীয় দশার উপাদান তিনটি—H_2, O_2 এবং H_2O। কিন্তু ইহাদের মধ্যে নিরপেক্ষ উপাদান মাত্র দুইটি—হাইড্রোজেন এবং অক্সিজেন। সুতরাং অবয়ব সংখ্যা হইবে দুই। লক্ষ্য করা যায় যে, এক্ষেত্রে অবয়ব সংখ্যা হইতেছে ঐ দশাতে উপস্থিত মৌলের সংখ্যা।

অনেক ক্ষেত্রে অবয়ব সংখ্যা উপস্থিত মৌলের সংখ্যা অপেক্ষা বেশী অথবা কম হইতে পারে। বস্তুতঃ স্বাভাবিক চাপ ও উষ্ণতায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন মিশ্রণে প্রায় কোন বিক্রিয়া-ই হয় না। এই বিক্রিয়া ঘটাইবার জন্য বাহির হইতে তাপ দেওয়া প্রয়োজন হয়—বৈদ্যুতিক স্ফুলিঙ্গের সাহায্যে এই তাপ সৃষ্টি করা হইয়া থাকে। বায়ুমণ্ডলের স্বাভাবিক চাপ ও উষ্ণতায় H_2 এবং O_2 হইতে যেমন H_2O অণু উৎপন্ন হয় না তেমনি H_2O অণু বিয়োজিত হইয়া H_2 ও O_2 অণু সৃষ্টি করে না (প্রকৃতপক্ষে এই সময় বিক্রিয়া হয় তবে খুবই ধীর গতিতে)—সেই কারণে মিশ্রণে রাসায়নিক সাম্য সৃষ্টি হইবার জন্য যথেষ্ট সময়ের প্রয়োজন। স্বাভাবিক অবস্থায় মিশ্রণে H_2O বাষ্পকেও একটি নিরপেক্ষ উপাদান হিসাবে চিন্তা করিতে হইবে (কারণ H_2 ও O_2 মৌলের গাঢ়ত্ব হইতে H_2O বাষ্পের গাঢ়ত্ব জানা সম্ভব হইবে না)। এক্ষেত্রে মৌলের সংখ্যা দুই কিন্তু অবয়ব সংখ্যা তিন।

কেবলমাত্র জলীয় বাষ্পের অবস্থা চিন্তা করিলে দশার সংস্থিতি হইবে 100% H_2O। ইহা হইতে আমরা অবশ্যই মৌলগুলির গাঢ়ত্ব জানিতে পারিব। কিন্তু রাসায়নিক সংস্থিতি জানিতে এই অতিরিক্ত তথ্যটি না জানিলেও চলিবে। এক্ষেত্রে মৌলের সংখ্যা দুই কিন্তু অবয়ব সংখ্যা এক। আমরা আর দুইটি উদাহরণ দিয়া অবয়ব সম্পর্কে আমাদের আলোচনা এখানে শেষ করিব। উদাহরণ দুইটি বিশেষ তাৎপর্যপূর্ণ—কারণ ইহাদের সাহায্যে আমরা অবয়ব সংখ্যা স্থির করিবার সহজ পদ্ধতি উদ্ভাবন করিতে পারি।

মনে করি, কোন একটি আবদ্ধ পাত্রে লবণ ও চিনির লঘু দ্রবণ ও বাষ্প সাম্যাবস্থায় রহিয়াছে। এখানে দুইটি দশা—তরল ও গ্যাসীয় এবং অবয়ব

সংখ্যা তিন। কারণ তিনটি উপাদানেরই পরিমাণ জানিলে তবেই তরল দশার সংস্থিতি জানা হইবে।

গ্যাসীয় দশার সংস্থিতি $H_2O-100\%$ চিনি -0% লবণ -0%

তরল দশার সংস্থিতি $H_2O-x\%$ চিনি $-y\%$ লবণ $-z\%$

লক্ষ্য করা যায় যে, এক্ষেত্রে ইচ্ছামত তিনটি উপাদানের ভরই পরিবর্তন করা চলে। অতএব অন্যভাবে—তন্ত্রের যতগুলি উপাদানের ভর ইচ্ছামত পরিবর্তন করা যায় সেই সংখ্যাকে আমরা অবয়ব সংখ্যা বলিতে পারি। অবয়ব সংখ্যা নির্ণয় করিবার ইহা একটি সহজ পদ্ধতি।

অধিক উষ্ণতায় একটি আবদ্ধ পাত্রে কিছু পরিমাণ $CaCO_3$-এর অস্তিত্ব কল্পনা করা যাক। $CaCO_3$ বিয়োজিত হইয়া CaO ও CO_2 উৎপন্ন করে। সাম্যাবস্থায় উহাতে $CaCO_3$ (কঠিন), CaO (কঠিন) এবং CO_2 (গ্যাস) থাকে।

$$CaCO_3 \text{ (কঠিন)} \rightleftharpoons CaO \text{ (কঠিন)} + CO_2 \text{ (গ্যাস)}$$

সাম্যাবস্থায় তিনটি উপাদান আছে বটে, কিন্তু CaO ও CO_2-এর সমসংখ্যক গ্রাম-অণু (equal moles) বর্তমান। যে-কোন দুইটি উপাদানের গাঢ়ত্ব হইতে সমস্ত দশার সংস্থিতি জানা যায়—অতএব অবয়ব সংখ্যা দুই। অবয়ব হিসাবে CaO ও CO_2-কে চিন্তা করিলে তিনটি দশার সংস্থিতি হইবে—

গ্যাসীয় দশার সংস্থিতি—$0\% CaO$ এবং $100\% CO_2$

কঠিন CaO দশার সংস্থিতি—$100\% CaO$ এবং $0\% CO_2$

কঠিন $CaCO_3$ দশার সংস্থিতি—$x\% CaO$ এবং $x\% CO_2$

লক্ষ্য করা যাইতে পারে যে, সাম্যাবস্থায় উপাদানের সংখ্যা তিন হওয়া সত্ত্বেও উহাদের আনুপাতিক ভর সম্পর্কে একটি বাধ্যবাধকতা (restriction) রহিয়াছে। সেই বাধ্যবাধকতাটি হয় এই যে, CaO ও CO_2-এর একই সংখ্যক গ্রাম-অণু উপস্থিত থাকিবে। মোট উপাদানের সংখ্যা হইতে উহাদের সম্পর্কে যতগুলি বাধ্যবাধকতা আরোপিত হয় সেই সংখ্যা বিয়োগ করিলে অবয়ব সংখ্যা পাওয়া যায়। আমরা CaO ও CO_2-কে অবয়ব ধরিয়াছি, একইভাবে $CaCO_3$ ও CaO-কেও অবয়ব চিন্তা করা চলে। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যায় যে, তন্ত্রের অবয়ব সংখ্যা নির্দিষ্ট কিন্তু অবয়বগুলিকে বিভিন্নভাবে বাছাই করা যাইতে পারে (there may have an

arbitrariness as to which are the components but there can be no arbitrariness as to their number)।

3. **স্বাতন্ত্র্য-মাত্রা বা নির্ণায়ক** (Degree of freedom or variance)—চাপ, উষ্ণতা ও অবয়বগুলির গাঢ়ত্ব হইতে তন্ত্রের দশাগুলির বর্ণনা সম্পূর্ণ হয়। ঐগুলিকে 'কারক' (factor) বলে।

'ন্যূনতম যতগুলি স্বতন্ত্র কারক জানিলে সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের সম্পূর্ণ পরিচয় পাওয়া যায় সেই সংখ্যাকে উহার স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা নির্ণায়ক (সাম্য নির্ণায়ক) বলা হয়।' স্বাতন্ত্র্যমাত্রাকে F অক্ষরের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়।

বস্তু একটি মাত্র দশাতে থাকিলে—কঠিন, তরল অথবা গ্যাসীয়, যে-কোন দশাই হউক না কেন উহার স্বাতন্ত্র্য মাত্রা হইবে দুই। কারণ উহার চাপ ও উষ্ণতা পৃথক্‌ভাবে জানিতে পারিলে তবেই উহাকে সম্পূর্ণভাবে জানা হইবে। এই কারণে একটিমাত্র দশাতে তন্ত্রকে দ্বিচল তন্ত্র (bivariant system) বলা হয়। কিন্তু পদার্থের দুইটি দশা যদি সাম্যে থাকে তবে উহার অবস্থা দশা চিত্রে OA (তরল ও গ্যাসীয় দশার সাম্যে), OB (কঠিন ও গ্যাসীয় দশার সাম্যে) অথবা OC-এর (কঠিন ও তরল দশার সাম্যে) উপর একটি বিন্দু দ্বারা নির্দিষ্ট হইবে। সেক্ষেত্রে কেবলমাত্র চাপ জানিলেই উষ্ণতা অথবা উষ্ণতা জানিলেই চাপ জানা যায়। পৃথক্‌ভাবে চাপ ও উষ্ণতা উল্লেখ করা নিষ্প্রয়োজন। এক্ষেত্রে তন্ত্রকে বলা হয় একচল তন্ত্র (univariant system)। ত্রৈধ বিন্দুতে বস্তুর তিনটি দশা পরস্পরের সঙ্গে সাম্যে থাকে। সেই অবস্থায় চাপ ও উষ্ণতা দুই-ই নির্দিষ্ট—তিনটি দশা সাম্যে আছে জানিতে পারিলেই সাম্যাবস্থায় চাপ ও উষ্ণতা জানা হইয়া যায়—ত্রৈধ বিন্দুর স্থানাঙ্ক ঐ সময়ে চাপ ও উষ্ণতা নির্দেশ করে। ইহাকে নিশ্চলতন্ত্র (invariant system) বলা হয়।

অন্য ভাবে স্বাতন্ত্র্যমাত্রার আরও একটি সংজ্ঞা দেওয়া যাইতে পারে। কারকগুলিকে পরিবর্তন করিলে দশাগুলির বা সামগ্রিকভাবে তন্ত্রের অবস্থার পরিবর্তন হয়। অনেক ক্ষেত্রে এক বা একাধিক কারক বদলাইলে বিভিন্ন দশায় উপাদানগুলির গাঢ়ত্ব বা পরিমাণ বদলাইতে পারে কিন্তু প্রত্যেকটি দশার অস্তিত্ব অক্ষুণ্ণ থাকে। যেমন জল ও জলীয় বাষ্প মিশ্রণে উষ্ণতা বাড়াইলে জলের পরিমাণ হ্রাস পায় কিন্তু দুইটি দশাই বর্তমান থাকে। পক্ষান্তরে তিনটি দশা সাম্যে থাকা অবস্থায় অর্থাৎ ত্রৈধ বিন্দুতে স্থির চাপে উষ্ণতা সামান্য বাড়াইলেও

কঠিন দশা লোপ পায়—তেমনই ঐ সময়ে স্থির উষ্ণতায় চাপ বিন্দুমাত্র হ্রাস পাইলেই তরল দশাটির বিলুপ্তি ঘটে।

ঊর্ধ্ব সংখ্যায় যতগুলি কারক স্বতন্ত্রভাবে পরিবর্তন করিলেও তন্ত্রে দশার সংখ্যা একই থাকে—অর্থাৎ কোন দশার অস্তিত্ব লোপ পায় না বা নতুন কোন দশার সৃষ্টি হয় না সেই কারক সংখ্যাকে স্বাতন্ত্র্য মাত্রা বলা হয়।

গিব্‌স তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে প্রমাণ করেন যে, অসমসত্ত্ব তন্ত্রের দশা (P), অবয়ব (C) ও স্বাতন্ত্র্য মাত্রা (F)-এর মধ্যে একটি নির্দিষ্ট সম্পর্ক বর্তমান। সম্পর্কটি এইরূপ—'দশা ও স্বাতন্ত্র্য মাত্রার যোগফল অবয়ব সংখ্যার চেয়ে দুই বেশী'।

$$\text{অর্থাৎ, } P+F=C+2$$
$$\text{অথবা, } F=C-P+2$$

এই সূত্রকে আমরা গিব্‌সের দশা নীতি বলিব। দশা নীতি-ই অসমসত্ত্ব তন্ত্রের সাম্যাবস্থার মূলনীতি। বিভিন্ন দশা পৃথক্‌ভাবে অথবা পরস্পরের সঙ্গে একত্রে সাম্যে থাকিবার সর্ত এই মূলনীতির আলোকে ব্যাখ্যা করা যায়।

প্রমাণ : মনে করি, অসমসত্ত্ব তন্ত্রটিতে α-সংখ্যক দশা পরস্পরের সঙ্গে সাম্যে আছে এবং উহার অবয়ব সংখ্যা β। তন্ত্রের i-তম দশাতে k-তম অবয়বের ভর, ধরা যাক m_{ik}—অর্থাৎ প্রথম দশাতে দ্বিতীয় অবয়বের ভর m_{12}, দ্বিতীয় দশাতে তৃতীয় অবয়বের ভর $m_{23}\cdots$ইত্যাদি। তন্ত্র সাম্যাবস্থায় থাকিবার সর্ত হইল নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় উহার গিব্‌স অপেক্ষক অবম মানে থাকে। একই চাপ ও উষ্ণতায় কোন কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে $\delta G=0$। পৃষ্ঠীয় শক্তির পরিমাণ খুবই সামান্য এবং ঐ কারণে সামগ্রিক ভাবে তন্ত্রের গিব্‌স অপেক্ষক বিভিন্ন দশাগুলিতে গিব্‌স অপেক্ষকের সমষ্টি বিবেচনা করা চলে। অর্থাৎ ঐ চাপ ও উষ্ণতায় প্রথম দশার জন্য গিব্‌স অপেক্ষক G_1, দ্বিতীয় দশার জন্য গিব্‌স অপেক্ষক G_2 ইত্যাদি লিখিলে, সামগ্রিকভাবে তন্ত্রের গিব্‌স অপেক্ষক হইবে—

$$G=G_1+G_2+\ldots+G_i+\cdots+G_\alpha \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}22)$$

সাধারণভাবে যে-কোন দশাতে গিব্‌স অপেক্ষক চাপ, উষ্ণতা ও ঐ দশাতে অবয়বগুলির ভরের উপর নির্ভর করিবে—সেজন্য

$$G_i=G_i(T,\ P,\ m_{i1},\ m_{i2}\cdots m_{i\beta}) \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}23)$$

এই অপেক্ষকের গাণিতিক রূপটি কি হইবে সেই সম্পর্কে কিছুই বলা যায় না—

তবে উহা i-তম দশার বিশেষ ধর্মের উপর নির্ভর করে। লক্ষ্য করা যায় যে, দশার সংস্থিতি নির্ভর করে অবয়বগুলির আনুপাতিক ভর বা relative mass -এর উপর—প্রকৃত ভরের উপর নয়। সেই কারণে, যে-কোন একটি দশাতে প্রত্যেকটি অবয়বের ভর x-গুণ বৃদ্ধি করিলে দশার সংস্থিতির কোন পরিবর্তন হয় না—কেবলমাত্র ঐ দশার জন্য গিব্‌স অপেক্ষক x-গুণ বৃদ্ধি পাইবে। সুতরাং নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় G_i-কে m_{i1}, $m_{i2}, \cdots$, $m_{i\beta}$ ইত্যাদির প্রথম ডিগ্রীর সমমাত্র সমীকরণ (homogeneous first degree equation) বলিব। এবং সেই কারণে m_{i1}, $m_{i2}, \cdots$, $m_{i\beta}$ সাপেক্ষে G_i-এর অবকল গুণাংকগুলিকে—অর্থাৎ $\partial G_i/\partial m_{i1}$ $\partial G_i/\partial m_{i2} \cdots$, $\partial G_i/\partial m_{i\beta}$ ইত্যাদিকে ঐ দশাতে বিভিন্ন অবয়বের ভরের শূন্য ডিগ্রী (zero degree) সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়। ইহার অর্থ হইতেছে $\partial G_i/\partial m_{i1} \cdots$ ইত্যাদি অবকল গুণাংকের প্রত্যেকটি অবয়বগুলির ভরের অনুপাতের উপর নির্ভর করে—এবং ইহারা প্রত্যেকেই তন্ত্রের সংকীর্ণ ধর্ম। m_{ik}-সাপেক্ষে G_i-এর অবকল গুণাংক-কে i-দশাতে k-তম অবয়বের রাসায়নিক বিভব (chemical potential of the k-th component in the i-th phase) μ_{ik}-বলা হইবে। μ_{11}-এর অর্থ দাঁড়ায় i-দশাতে প্রথম অবয়বের একক ভর সংযোজনে গিব্‌স অপেক্ষকের পরিবর্তন। এইভাবে প্রত্যেকটি রাসায়নিক বিভবকে ব্যাখ্যা করিতে হইবে। ইহাদের প্রত্যেকেই চাপ, উষ্ণতা ও অবয়বগুলির আনুপাতিক ভরের উপর নির্ভর করে।

তন্ত্রটি সাম্যাবস্থায় থাকার অর্থ হইল, ঐ একই চাপ ও উষ্ণতায় অন্য যে-কোন অবস্থার তুলনায় ঐ অবস্থায় গিব্‌স অপেক্ষকের মান কম। অথবা ঐ একই চাপ ও উষ্ণতায় যদি k-তম অবয়বের অণু-পরিমাণ δm i-দশা হইতে j-দশাতে রূপান্তরিত হইয়াছে কল্পনা করা হয় তবে এই কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে $\delta G = 0$। এই কাল্পনিক পরিবর্তনে i-দশাতে k-তম অবয়বের ভর m_{ik}-এর পরিবর্তে $m_{ik} - \delta m$ এবং j-দশাতে উহার ভর m_{jk}-এর পরিবর্তে $m_{jk} + \delta m$ হইবে। এক্ষেত্রে সামগ্রিক ভাবে গিব্‌স অপেক্ষকের পরিবর্তন হয় কেবলমাত্র G_i ও G_j-তে পরিবর্তনের কারণে।

$$\therefore \quad \delta G = \delta G_i + \delta G_j = \frac{\partial G_j}{\partial m_{jk}} \delta m - \frac{\partial G_i}{\partial m_{ik}} \delta m = 0$$

$$\text{অথবা,} \quad \frac{\partial G_j}{\partial m_{jk}} = \frac{\partial G_i}{\partial m_{ik}} \text{ বা } \mu_{jk} = \mu_{ik} \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}24)$$

সমীকরণ (10·24)-এর অর্থ করিলে দাঁড়ায় এই যে সাম্যাবস্থায় i ও j দশাতে k-তম অবয়বের রাসায়নিক বিভব একই হইবে। β-সংখ্যক অবয়বের প্রত্যেকটি α-সংখ্যক দশার যে-কোন একটি হইতে অন্য যে-কোন একটিতে রূপান্তরিত হইয়াছে কল্পনা করা যায়। একইভাবে প্রমাণ করা যায় যে, সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের কোন একটি অবয়বের রাসায়নিক বিভব বিভিন্ন দশাতে একই হইবে। উল্লেখ করা যায় যে, রাসায়নিক বিভব একটি অবয়বের জন্য প্রত্যেকটি দশাতে একই থাকে কিন্তু বিভিন্ন অবয়বের জন্য রাসায়নিক বিভব পৃথক্ হইবে।

অতএব রাসায়নিক বিভবের হিসাবে সাম্যাবস্থার সর্ত হইবে—

$$\left.\begin{array}{l} \mu_{11}=\mu_{21}=\mu_{31}=\cdots=\mu_{\alpha 1} \\ \mu_{12}=\mu_{22}=\mu_{32}=\cdots=\mu_{\alpha 2} \\ \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \\ \mu_{1\beta}=\mu_{2\beta}=\mu_{3\beta}=\cdots=\mu_{\alpha\beta} \end{array}\right\} \cdots \qquad (10{\cdot}25)$$

সাম্যাবস্থার সর্ত হিসাবে প্রত্যেকটি সারিতে $(\alpha-1)$-টি স্বতন্ত্র সমীকরণ (independent equation) পাওয়া গেল এবং ঐরূপ β-টি সারি রহিয়াছে। সুতরাং মোট স্বতন্ত্র সমীকরণের সংখ্যা (অথবা দশাগুলির গঠনে সাম্য-নির্ণায়ক অবস্থার সংখ্যা) দাঁড়ায় $\beta(\alpha-1)$। আমরা পূর্বের আলোচনায় দেখিয়াছি যে μ_{ik} ইত্যাদি রাসায়নিক বিভবের প্রত্যেকটি অবয়বগুলির ভরের অনুপাতের উপর নির্ভর করে। β সংখ্যক অবয়বের জন্য মোট $(\beta-1)$-টি অনুপাত সম্ভব। α সংখ্যক দশার প্রত্যেকটির জন্য $(\beta-1)$ এবং মোটের উপর $\alpha(\beta-1)$-টি অনুপাত জানিলে তবেই $\alpha\beta$ সংখ্যক μ_{ik}-এর সবকটিকে জানা যায়। ঐগুলির সঙ্গে অন্য দুইটি চল—উষ্ণতা ও চাপ, জানা থাকিলে দশাগুলির সম্পর্কে সব কিছুই জানা হইবে। সাম্যাবস্থায় থাকার দরুন $[\alpha(\beta-1)+2]$-টি কারকের মধ্যে $\beta(\alpha-1)$-টি কোন-না-কোন ভাবে পরস্পরের সম্বন্ধযুক্ত। সুতরাং ন্যূনতম যতগুলি কারক জানিতে পারিলেই সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের সম্পূর্ণ পরিচয় পাওয়া যায় সেই সংখ্যা হয়

$$\alpha(\beta-1)+2-\beta(\alpha-1)=\beta+2-\alpha$$

সংজ্ঞানুসারে এই সংখ্যাকে আমরা স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বলিব। সুতরাং স্বাতন্ত্র্যমাত্রা F, অবয়ব সংখ্যা C, এবং দশা সংখ্যা P লিখিলে উহাদের পরস্পরের মধ্যে সম্পর্ক হইবে (সাম্যাবস্থায়),

$$F=C-P+2 \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}26)$$

এই সম্বন্ধটিকে গিব্‌সের দশা নীতি বলা হইবে। উল্লেখ করা যায় যে, দশা নীতি প্রমাণ করিবার সময় আমরা ধরিয়া লইয়াছি যে, প্রত্যেকটি অবয়ব প্রত্যেকটি দশাতেই বর্তমান। যদি কতকগুলি অবয়ব বিশেষ কয়েকটি দশাতে অনুপস্থিত থাকে তবে সেক্ষেত্রে সমীকরণ (10·26) কিভাবে পরিবর্তিত হইবে?

যদি i-দশাতে k-তম অবয়বটি অনুপস্থিত থাকে তবে সমীকরণ (10·25)-এ $\partial G_i/\partial n_{ik} = \mu_{ik}$ পদটি বাদ পড়িবে। যদি মোটের উপর r-টি ক্ষেত্রে কোন-না-কোন অবয়ব অনুপস্থিত থাকে তবে বিভিন্ন দশাতে অবয়বগুলির রাসায়নিক বিভব জানিতে $\alpha(\beta-1)$ স্বতন্ত্র অনুপাতের স্থলে $[\alpha(\beta-1)-r]$ সংখ্যক অনুপাত জানা প্রয়োজন হয়। কিন্তু এই সময়ে সাম্যসূচক সমীকরণের সংখ্যা দাঁড়ায় $[\beta(\alpha-1)-r]$। সুতরাং এই অবস্থায় স্বাতন্ত্র্যমাত্রা হইবে

$$\alpha(\beta-1)-r+2-\beta(\alpha-1)+r=\beta+2-\alpha$$

অতএব দেখা গেল এক বা একাধিক দশাতে এক বা একাধিক অবয়ব অনুপস্থিত থাকিলেও সমীকরণ (10·26)-এর কোন পরিবর্তন হইবে না। দশা সংখ্যা স্থির রাখিয়া কতগুলি কারককে ইচ্ছামত পরিবর্তন করা চলে তাহা নির্ভর করে মোটের উপর কতগুলি দশা এবং কতগুলি অবয়ব উপস্থিত তাহার উপর। নিম্নে দশানীতির কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া হইল।

(a) কোন পাত্রে কেবলমাত্র জলীয় বাষ্প আছে চিন্তা করিলে দশা সংখ্যা এবং অবয়ব সংখ্যা উভয়ই 1, কারণ জলীয় বাষ্প অবস্থার সংস্থিতি হইতেছে 100% H_2O। দশা সূত্র অনুসারে নির্ণায়ক সংখ্যা বা স্বাতন্ত্র্যমাত্রা হইবে দুই। প্রকৃতপক্ষে জলীয় বাষ্পের চাপ ও উষ্ণতা দুই-ই ইচ্ছামত পরিবর্তন করা যায়। কেবলমাত্র উষ্ণতা বলিলেই উহার চাপ কত বলা হয় না।

(b) আবদ্ধ পাত্রে জল ও জলীয় বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকিলে দশা সংখ্যা দুই কিন্তু অবয়ব সংখ্যা এক। দুইটি দশার সংস্থিতি হইতেছে 100% H_2O। দশানীতি অনুসারে স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা নির্ণায়ক সংখ্যা হইবে এক। জল ও জলীয় বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকাকালে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপও নির্দিষ্ট—এই চাপ হইবে ঐ উষ্ণতাতে সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ। সুতরাং এই অবস্থায় কেবলমাত্র উষ্ণতা ইচ্ছামত পরিবর্তন করা যায়—এবং ঐ উষ্ণতা জানিলেই সাম্যাবস্থার তন্ত্রটির সম্পূর্ণ পরিচয় পাওয়া সম্ভব হয়।

(*c*) পাত্রে বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকিলে প্রত্যেকটি দশার সংস্থিতি হইবে $100\% H_2O$। এক্ষেত্রে অবয়ব এক কিন্তু দশা সংখ্যা তিন। দশানীতি অনুসারে স্বাতন্ত্র্যমাত্রা শূন্য (zero) বা তন্ত্রটি নিশ্চল। ইহার অর্থ এই যে, কোন একটি চল ইচ্ছামত পরিবর্তন করিলে তিনটি দশা একত্রে সাম্যে থাকিবে না। আমরা ত্রৈধ বিন্দু সংক্রান্ত আলোচনায় দেখিয়াছি যে, H_2O তন্ত্রের জন্য এই অবস্থায় চাপ 4·57 mm পারদ স্তম্ভের চাপের সমান এবং উষ্ণতা 0·0075°C। সুতরাং কোন কিছুই ইচ্ছামত পরিবর্তন করা যায় না—দশানীতি অনুযায়ী ইহাই হওয়া উচিত।

(*d*) উপরের তিনটি উদাহরণেই বিভিন্ন দশাতে এক অবয়বী তন্ত্রের সাম্যাবস্থা আলোচনা করা হইয়াছে। মনে করি একটি তন্ত্রের অবয়ব সংখ্যা দুই কিন্তু উহার দশা সংখ্যা এক—যে-কোন দুইটি গ্যাসের একটি মিশ্রণ। দশানীতি অনুসারে এক্ষেত্রে নির্ণায়ক সংখ্যা বা স্বাতন্ত্র্যমাত্রা হইবে তিন। বাস্তবিকপক্ষে মিশ্রণের চাপ, উষ্ণতা ও গ্যাস-দুইটির ভরের অনুপাত সবই ইচ্ছামত পরিবর্তন করা চলে।

10·8. রাসায়নিক সাম্য (Chemical equilibrium) :

দুই বা ততোধিক মৌল অথবা যৌগের মিলনে নতুন পদার্থের সৃষ্টি হইলে তাহাকে রাসায়নিক বিক্রিয়া বলা হয়। বিপরীতক্রমে রাসায়নিক বিক্রিয়ায়, কোন যৌগ হইতে (বিভাজনের ফলে) একাধিক যৌগ বা মৌল সৃষ্টি হইতে পারে। রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্পর্কে দুইটি গুরুত্বপূর্ণ প্রশ্নের একটি হইতেছে বিক্রিয়ার তৎপরতা এবং দ্বিতীয় প্রশ্ন হইতেছে বিক্রিয়াটি কতদূর অগ্রসর হইবে ?

পরীক্ষা হইতে দেখা যায় যে, সকল রাসায়নিক বিক্রিয়া একই তৎপরতায় অনুষ্ঠিত হয় না। যেমন, হাইড্রোজেন ও ক্লোরিন পরস্পরের সংস্পর্শে আসিবা মাত্র হাইড্রোজেন ক্লোরাইড উৎপন্ন হয়। পক্ষান্তরে খুব ধীর বিক্রিয়ায় হাইড্রোজেন ও আয়োডিন মিশ্রণ হইতে হাইড্রোজেন আয়োডাইড সৃষ্টি হইবে। প্রথম ক্ষেত্রে রাসায়নিক বিক্রিয়ার তৎপরতা বেশী, কিন্তু দ্বিতীয় ক্ষেত্রে এই তৎপরতা খুবই কম। রাসায়নিক বিক্রিয়ার তৎপরতা কেবলমাত্র বিক্রিয়কগুলির প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না—পারিপার্শ্বিক অবস্থা যেমন, চাপ ও উষ্ণতার উপর বিক্রিয়ার তৎপরতা অনেকাংশেই নির্ভরশীল। স্বাভাবিক অবস্থায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনকে একত্রে রাখিয়া দিলে উভয়ের মিলনে নতুন কোন যৌগের সৃষ্টি হইবে না। কিন্তু সামান্য মাত্র তড়িৎ-

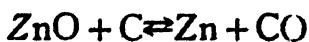
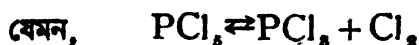
মোক্ষণে (electric spark) মুহূর্তে জলীয় বাষ্প উৎপন্ন হয়। আবার নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেন সহযোগে অ্যামোনিয়া উৎপন্ন করিতে কেবলমাত্র উষ্ণতা বৃদ্ধি করিলেই চলিবে না—সেই সঙ্গে মিশ্রণের উপর চাপও যথেষ্ট পরিমাণে বৃদ্ধি করিতে হইবে।

বিক্রিয়ার তৎপরতা বিক্রিয়কের প্রকৃতি ও পারিপার্শ্বিক অবস্থার উপর নির্ভর করার সঙ্গে বিক্রিয়কগুলির গাঢ়ত্বের উপরও বহুলাংশে নির্ভরশীল। লঘু HCl দ্রবণ ও ধাতব Zn-এর মধ্যে যে হারে বিক্রিয়া হয় গাঢ় HCl দ্রবণ ও Zn-এর মধ্যে বিক্রিয়ার হার তাহার চেয়ে অনেক বেশী। পরীক্ষা হইতে দেখা যায় যে, বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির সঙ্গে সকল ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার তৎপরতা বৃদ্ধি পায়। সর্বপ্রথম গুল্ডবার্গ ও ভাগে (Guldberg and Waage) বিক্রিয়কের পরিমাণের উপর বিক্রিয়ার তৎপরতা কিভাবে নির্ভর করে সেই সম্পর্কে আলোকপাত করেন। তাহাদের সিদ্ধান্তটি এইরূপ—

'নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় বিক্রিয়ার তৎপরতা বিক্রিয়কগুলির প্রত্যেকটির সক্রিয় ভরের (active mass) সমানুপাতিক'—'সক্রিয় ভর' বলিতে আমরা আণব-গাঢ়ত্ব (molar concentration) অথবা, একক আয়তনে কত গ্রাম-অণু বর্তমান তাহাই বুঝিব। এই সিদ্ধান্তটিকে ভর-ক্রিয়ার সূত্র (law of mass action) বলা হয়।

এক্ষণে দেখা যাক, কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া কতদূর অগ্রসর হইবে, তাহা কিসের উপর নির্ভর করে? অধিকাংশ ক্ষেত্রেই বিক্রিয়কগুলি সম্পূর্ণভাবে বিক্রিয়াজাত পদার্থে রূপান্তরিত হয় না। কারণ বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির মধ্যে বিক্রিয়ায় পুনরায় বিক্রিয়কের সৃষ্টি হয়। এই ধরনের বিক্রিয়াকে উভমুখী বিক্রিয়া (reversible reaction) বলে। বস্তুতঃ, প্রায় প্রতিটি রাসায়নিক বিক্রিয়াই উভমুখী। উভমুখী বিক্রিয়া একই সঙ্গে দুইদিকে অগ্রসর হয়—অর্থাৎ বিক্রিয়কগুলি হইতে যখন বিক্রিয়াজাত পদার্থের সৃষ্টি হইতেছে তখন একই সময়ে বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির মধ্যে রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কগুলি উৎপন্ন হইতে থাকে।

যেমন, $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$

$ZnO + C \rightleftharpoons Zn + CO$

প্রথমক্ষেত্রে ফস্ফরাস পেণ্টাক্লোরাইড বিভাজনে যেমন ফস্ফরাস ট্রাইক্লোরাইড ও ক্লোরিন উৎপন্ন হয় তেমন-ই উৎপন্ন ট্রাইক্লোরাইড ও ক্লোরিনের রাসায়নিক

বিক্রিয়ায় পেণ্টাক্লোরাইডের সৃষ্টি হইবে। দ্বিতীয় উদাহরণটিতে দেখা যায় জিঙ্ক অক্সাইড কার্বন-বিজারণের ফলে জিঙ্ক ও কার্বন মনোক্সাইড উৎপন্ন করে। আবার একই সঙ্গে কার্বন মনোক্সাইড কর্তৃক জিঙ্ক জারিত হওয়ায় জিঙ্ক অক্সাইড উৎপন্ন হয় এবং মুক্ত অবস্থায় কার্বন পাওয়া যায়। সাধারণভাবে যে-কোন উভমুখী বিক্রিয়াকে আমরা নিম্নলিখিত একটি সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করিতে পারি—

$$A+B \rightleftharpoons C+D \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}26)$$

বিক্রিয়া শুরু হওয়ার প্রাথমিক অবস্থায় A ও B-এর পরিমাণ বেশী এবং C ও D-এর পরিমাণ খুব কম। সম্মুখ বিক্রিয়ার গতি (rate of the forward reaction) R_{AB} লিখিলে ভর-ক্রিয়ার সূত্র অনুসারে

$$R_{AB} \propto [A] \text{ এবং } R_{AB} \propto [B]$$

অথবা, $$R_{AB}=k_1 [A] [B] \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}27)$$

[A] ও [B] যথাক্রমে বিক্রিয়ক A ও B-এর সক্রিয় ভর বা আণব-গাঢ়ত্ব। সময়ের সঙ্গে A ও B-এর পরিমাণ হ্রাস পাইবে কিন্তু C ও D-এর পরিমাণ বাড়িয়া যাইবে। অর্থাৎ A ও B-এর সক্রিয় ভর যত কমিবে C ও D-এর সক্রিয় ভর ততই বাড়িতে থাকে। যে-কোন সময়ে পশ্চাৎমুখী বিক্রিয়ার গতি হইবে

$$R_{CD}=k_2 [C] [D] \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}28)$$

[C] ও [D] যথাক্রমে ঐ সময়ে C ও D এর সক্রিয় ভর। দেখা যাইতেছে, সময়ের সঙ্গে R_{AB} কমিতে থাকে কিন্তু R_{CD} বাড়িয়া চলে। যে অবস্থায় সম্মুখ বিক্রিয়ার গতি R_{AB} এবং পশ্চাৎমুখী বিক্রিয়ার গতি R_{CD} পরস্পরের সমান হয় তখন আপাতদৃষ্টিতে বিক্রিয়া বন্ধ হইয়াছে মনে করা যাইতে পারে। কারণ প্রকৃতপক্ষে, ঐ সময়ের পরে বিক্রিয়ক এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থ উভয়েরই পরিমাণ স্থির থাকে। এই অবস্থাকে রাসায়নিক সাম্যের (chemical equilibrium) অবস্থা বলা হয়। এই অবস্থায় কিন্তু প্রকৃত অর্থে রাসায়নিক বিক্রিয়া বন্ধ হইয়াছে বলা ঠিক হইবে না। কেবলমাত্র যে হারে বিক্রিয়কগুলি লোপ পাইয়া বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হইতেছে ঠিক সেই একই হারে বিক্রিয়াজাত পদার্থ হইতে পুনরায় বিক্রিয়কগুলিকে ফিরিয়া পাওয়া যাইতেছে। বাস্তবিকপক্ষে এই অবস্থাটিকে গতিশীল সাম্যাবস্থা (dynamic equilibrium) বলা উচিত হইবে।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হইতে পারে যখন—

$$R_{AB} = R_{CD}$$

অথবা, $$k_1 [A][B] = k_2 [C][D]$$

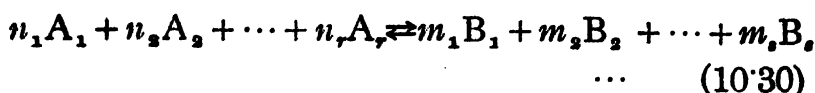
সুতরাং সাম্যাবস্থায় $$\frac{[A][B]}{[C][D]} = \frac{k_2}{k_1} = K \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}29)$$

[A], [B], [C] ও [D] যথাক্রমে সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ক A ও B এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থ C ও D-এর সক্রিয় ভর। সমীকরণ (10·29)-এ K-কে সাম্য-ধ্রুবক (equilibrium constant) বলা হয়। সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াজাত পদার্থ এবং অবশিষ্ট বিক্রিয়কের পরিমাণ উষ্ণতার উপর নির্ভর করে—সেই কারণে সাম্য ধ্রুবক K অবশ্যই উষ্ণতা T-এর কোন অপেক্ষক হইবে। একই বিক্রিয়াতে বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্বের তারতম্যে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির সাম্য-গাঢ়ত্বের তারতম্য ঘটে; কিন্তু উষ্ণতা স্থির থাকিলে সাম্যাবস্থায় উহাদের সক্রিয় ভরের গুণফলের অনুপাতটি একই থাকিবে। বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থ স্থির থাকিলে কেবলমাত্র উষ্ণতা পরিবর্তনে সাম্য-ধ্রুবক K-এর মান বদলাইবে।

কোন কোন বিক্রিয়াতে সাম্য-ধ্রুবক K(T)-এর মান খুব বেশী আবার কোন কোন বিক্রিয়াতে সাম্য-ধ্রুবকের মান খুব কম। K(T) বেশী হওয়ার অর্থ হইল বিক্রিয়া শুরু হওয়ার অল্প পরেই সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হইবে—এই সময় বিক্রিয়ক A ও B-এর সামান্য মাত্রই বিক্রিয়াজাত পদার্থ C ও D-তে রূপান্তরিত হইয়াছে। এইসকল ক্ষেত্রে পশ্চাৎমুখী বিক্রিয়ার তৎপরতা সম্মুখ বিক্রিয়ার তৎপরতার অনেকগুণ বেশী। সেই কারণে অল্প পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ হইতে বিক্রিয়কগুলিকে যে পরিমাণে ফিরিয়া পাওয়া যাইবে বিক্রিয়কগুলি বেশী পরিমাণে উপস্থিত থাকা সত্ত্বেও সেই একই হারে লোপ পাইবে। বিপরীত ক্রমে K(T) কম হওয়ার অর্থ হইতেছে এই যে—বিক্রিয়াজাত পদার্থ C ও D অধিক পরিমাণে উৎপন্ন হওয়ার পর তবেই সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হইবে। এই সময়ে সম্মুখ বিক্রিয়ার তৎপরতা বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার তৎপরতার চেয়ে অনেকগুণ বেশী।

উপাদানগুলির একাধিক অণু বিক্রিয়াতে অংশ গ্রহণ করিলে একই উপায়ে সাম্য-ধ্রুবকের হিসাব পাওয়া যাইবে।

সাধারণভাবে যে-কোন উভমুখী বিক্রিয়াকে লেখা যায়—

$$n_1A_1+n_2A_2+\cdots+n_rA_r \rightleftharpoons m_1B_1+m_2B_2+\cdots+m_sB_s \quad \cdots \quad (10{\cdot}30)$$

সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ক A_1, A_2, A_r-এর সক্রিয় ভর যথাক্রমে $[A_1]$, $[A_2]\cdots$, $[A_r]$-এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থ B_1, $B_2\cdots$, B_s-এর সক্রিয়-ভর যথাক্রমে $[B_1]$, $[B_2]\cdots[B_s]$ লিখিলে, ভর-ক্রিয়ার সূত্র অনুসারে সাম্য-ধ্রুবক—

$$K=\frac{[A_1]^{n_1}\cdot[A_2]^{n_2}\cdots[A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1}\cdot[B_2]^{m_2}\cdots[B_s]^{m_s}} \quad \cdots \quad (10{\cdot}31)$$

সমীকরণ (10·31) সাধারণভাবে ভর-ক্রিয়া সূত্রের গাণিতিক রূপ। যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়াতেই এই সমীকরণটি প্রযোজ্য। গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে [বিক্রিয়ক এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থের প্রত্যেকটিকে গ্যাস চিন্তা করিলে] উপাদানগুলির পরিমাণ সক্রিয় ভরের হিসাবে না লিখিয়া উহাদের আংশিক প্রেষ-এর হিসাবে প্রকাশ করা চলে। উপাদানগুলিকে আদর্শ গ্যাস মনে করিলে সাম্যাবস্থায়—

A_1-গ্যাসের আংশিক প্রেষ $P_{A_1}=[A_1]\,RT$

B_1-গ্যাসের আংশিক প্রেষ $P_{B_1}=[B_1]\,RT$

আংশিক প্রেষের হিসাবে লিখিলে সাম্য-সমীকরণ হইবে—

$$K_C=\frac{P_{A_1}{}^{n_1}\cdot P_{A_2}{}^{n_2}\cdots P_{A_r}{}^{n_r}}{P_{B_1}{}^{m_1}\cdot P_{B_2}{}^{m_2}\cdots P_{B_s}{}^{m_s}}\,[RT]^{\left(\sum\limits_{j=1}^{s} m_j\;-\sum\limits_{i=1}^{r} n_i\right)}$$

$$=K_p(RT)^{\Delta n} \quad \cdots \quad (10{\cdot}32)$$

আংশিক প্রেষ সমন্বিত পদটিকে K_p লেখা হইয়াছে—ইহা চাপে প্রকাশিত সাম্য-ধ্রুবক—Δn বিক্রিয়াজাত পদার্থের এবং বিক্রিয়কের মোট অণুর পার্থক্য। $\Delta n=0$ হইলে $K_p=K_C/RT$।

রাসায়নিক বিক্রিয়ায় সাম্যাবস্থার এই সমীকরণ তাপগতিতত্ত্বের মূলসিদ্ধান্ত হইতে প্রমাণ করা যায়। বিভিন্ন উপায়ে এই প্রমাণ সম্ভব—আমরা এখানে তাহাদের কয়েকটি মাত্র আলোচনা করিব। ভর-ক্রিয়ার সূত্র সাধারণভাবে প্রযোজ্য হইলেও আমাদের প্রমাণ কেবলমাত্র গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই সীমাবদ্ধ।

গিব্‌স অপেক্ষকের সাহায্যে—পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, সাম্যাবস্থায় গিব্‌স অপেক্ষক অবম মানে থাকিবে। চাপ ও উষ্ণতা স্থির রাখিয়া কোন অণু-পরিবর্তন কল্পনা করিলে গিব্‌স অপেক্ষকের নীট হ্রাস বা বৃদ্ধি হইবে না—অর্থাৎ $\Delta G_{P.T}=0$।

উপরের এই সিদ্ধান্তটির সাহায্যে গ্যাসীয় বিক্রিয়ার সাম্য-সমীকরণটিকে প্রমাণ করা সম্ভব হইবে। বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলি প্রত্যেকেই একটি আদর্শ গ্যাস ধরিয়া লইয়া আমরা ভর-ক্রিয়ার সূত্রটিকে প্রমাণ করিব।

সাম্যাবস্থার অণু-পরিবর্তনে গিব্‌স অপেক্ষকের পরিবর্তন

$$dG=dH-TdS-SdT$$

$$=VdP-SdT \qquad \cdots \qquad (10\cdot33)$$

আদর্শ গ্যাসের জন্য স্থির উষ্ণতার অণু-পরিবর্তনে

$$dG_T=VdP=RT\frac{dP}{P} \qquad [\text{ 1 গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাস }]$$

এক গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাসের জন্য গিব্‌স অপেক্ষক

$$G_M=RT\ln P+Z' \text{ (ধ্রুবক)} \qquad \cdots \qquad (10\cdot34)$$

Z'-এই ধ্রুবকটি অবশ্য কেবলমাত্র উষ্ণতার কোন অপেক্ষক হইতে পারে।

মনে করি, (10·30) সমীকরণের রাসায়নিক বিক্রিয়াটিতে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের প্রত্যেকেই আদর্শ গ্যাস। সেক্ষেত্রে সমীকরণ (10·34)-এ P-এর পরিবর্তে উহাদের আংশিক প্রেষ $P_{A_1}, P_{A_2}\cdots, P_{B_1}, P_{B_2}\cdots$ইত্যাদি লিখিলে মিশ্রণে যথাক্রমে $A_1, A_2\cdots, B_1, B_2$ গ্যাসের এক গ্রাম-অণুর গিব্‌স অপেক্ষক জানিতে পারিব।

অর্থাৎ $(G_{A_i})_M=RT\ln. P_{A_i}+Z'_{A_i} \qquad [i=1, 2\cdots r]$

এবং $(G_{B_j})_M=RT\ln. P_{B_j}+Z'_{B_j} \qquad [j=1, 2\cdots s]$

কিন্তু $P_{A_i}=[A_i]\ RT$ এবং $P_{B_j}=[B_j]\ RT$

সুতরাং $(G_{A_i})_M=RT\ln[A_i]+[RT\ln RT+Z'_{A_i}]$

$$=RT\ln.[A_i]+Z_{A_i} \qquad \cdots \qquad (10\cdot35a)$$

অনুরূপভাবে $(G_{B_j})_M=RT\ln[B_j]+Z_{B_j} \qquad \cdots \qquad (10\cdot35b)$

মনে করি, সাম্যাবস্থায় A_1 গ্যাসের ν_1 গ্রাম-অণু, A_2 গ্যাসের ν_2

গ্রাম-অণু···, এবং B_1 গ্যাসের λ_1 গ্রাম-অণু, B_2 গ্যাসের λ_2 গ্রাম-অণু···, বর্তমান। কল্পনা করা হইল যে, ঐ সময়ে স্থির উষ্ণতায় A_1 গ্যাসের $\delta\nu_1$ গ্রাম-অণু, A_2 গ্যাসের $\delta\nu_2$ গ্রাম-অণু,···, A_r গ্যাসের $\delta\nu_r$ গ্রাম-অণুর বিক্রিয়ায় B_1 গ্যাসের $\delta\lambda_1$ গ্রাম-অণু, B_2 গ্যাসের $\delta\lambda_2$ গ্রাম-অণু···, B_s গ্যাসের $\delta\lambda_s$ গ্রাম-অণু উৎপন্ন হইবে। $\delta\nu_1, \delta\nu_2 \cdots, \delta\nu_r$, এবং $\delta\lambda_1, \delta\lambda_2 \cdots \delta\lambda_s$ যথাক্রমে $\nu_1, \nu_2 \cdots \nu_r$ এবং $\lambda_1, \lambda_2 \cdots \lambda_s$-এর তুলনায় খুবই কম। এই কারণে এই কাল্পনিক বিক্রিয়ায় গ্যাসীয় উপাদানগুলির আংশিক প্রেষ মোটামুটিভাবে অপরিবর্তিত আছে বলা যায়। সুতরাং ডাল্টনের আংশিক প্রেষ সূত্র অনুসারে মিশ্রণে মোট চাপেরও কোন পরিবর্তন হয় না।

স্থির চাপ ও উষ্ণতায় এই কাল্পনিক পরিবর্তনে গিব্‌স অপেক্ষকের মোট পরিবর্তন

$$\begin{aligned}\Delta G = &-\delta\nu_1 RT \ln [A_1] - \delta\nu_2 RT \ln [A_2] - \cdots\cdots \\ &\qquad - \delta\nu_r RT \ln [A_r] \\ &+ \delta\lambda_1 RT \ln [B_1] + \delta\lambda_2 RT \ln [B_2] + \cdots\cdots \\ &\qquad + \delta\lambda_s RT \ln [B_s] \\ &- [\delta\nu_1 Z_{A_1} + \delta\nu_2 Z_{A_2} + \cdots + \delta\nu_r Z_{A_r}] \\ &\qquad + [\delta\lambda_1 Z_{B_1} + \delta\lambda_2 Z_{B_2} + \cdots + \delta\lambda_s Z_{B_s}]\end{aligned}$$

তন্ত্র সাম্যাবস্থায় থাকায় এই কাল্পনিক পরিবর্তনে $\Delta G = 0$

$$\therefore \quad RT \ln . \frac{[B_1]^{\delta\lambda_1} \cdot [B_2]^{\delta\lambda_2} \cdots [B_s]^{\delta\lambda_s}}{[A_1]^{\delta\nu_1} [A_2]^{\delta\nu_2} \cdots [A_r]^{\delta\nu_r}} = Z \text{ (ধ্রুবক)} \qquad \cdots \quad (10{\cdot}36)$$

উপরের সমীকরণে $Z = [\delta\nu_1 Z_{A_1} + \delta\nu_2 Z_{A_2} + \cdots + \delta\nu_r Z_{A_r}] - [\delta\lambda_1 Z_{B_1} + \delta\lambda_2 Z_{B_2} + \cdots + \delta\lambda_s Z_{B_s}]$

রাসায়নিক বিক্রিয়ার সর্ত অনুযায়ী সমীকরণ (10·30) নিয়ন্ত্রিত বিক্রিয়াতে

$$\frac{\delta\nu_1}{n_1} = \frac{\delta\nu_2}{n_2} = \cdots = \frac{\delta\nu_r}{n_r} = \frac{\delta\lambda_1}{m_1} = \frac{\delta\lambda_2}{m_2} = \cdots = \frac{\delta\lambda_s}{m_s} = \frac{1}{\Lambda} \text{ (ধ্রুবক)} \qquad \cdots \quad (10{\cdot}37)$$

পুনর্বিন্যাসের পরে সমীকরণ (10·36)-কে লেখা যায়,

$$\frac{[A_1]^{\delta\nu_1} [A_2]^{\delta\nu_2} \cdots [A_r]^{\delta\nu_r}}{[B_1]^{\delta\lambda_1} [B_2]^{\delta\lambda_2} \cdots [B_s]^{\delta\lambda_s}} = e^{-Z/RT}$$

সমীকরণ (10·37)-এর সাহায্যে—

$$\frac{[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots[A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}\cdots[B_s]^{m_s}} = e^{-\Delta Z/RT} = K_C \quad \cdots \quad (10{\cdot}38)$$

সমীকরণ (10·38) গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রমাণ করা হইলেও সাধারণভাবে যে-কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় ইহা প্রযোজ্য। সাম্য-ধ্রুবক K(T)-কে সক্রিয় ভরে প্রকাশ করা হইল এবং সেই কারণে পাদচিহ্নে C লেখা হইয়াছে। উল্লেখ করা যায় যে, সমীকরণ (10·38)-এ $[A_1]$, $[A_2]\cdots[A_r]$, $[B_1]$, $[B_2]\cdots[B_s]$ সাম্যাবস্থায় সক্রিয় ভর নির্দেশ করে।

হেলম্‌হোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তির সাহায্যে সাম্য-সমীকরণ—সাম্যাবস্থার সর্ত হইল যে, ঐ সময় হেলম্‌হোৎজ অপেক্ষক বা মুক্ত শক্তি অবম মানে থাকে এবং স্থির আয়তন ও উষ্ণতার যে-কোন কাল্পনিক অণু-পরিবর্তনে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন $\Delta F_{T,V} = 0$। তাপগতীয়তন্ত্রের সাম্যাবস্থা নিরূপণে ইহা একটি অতি মূল্যবান সিদ্ধান্ত। ইহার সাহায্যে আমরা ভর-ক্রিয়া সূত্রের সাম্য-সমীকরণটিকে প্রমাণ করিতে পারিব।

ডাল্টনের আংশিক প্রেষ সূত্র অনুসারে গ্যাস মিশ্রণের মোট চাপ উপাদানগুলির আংশিক প্রেষ-এর সমষ্টির সমান। মনে করি T উষ্ণতায় প্রত্যেকটি উপাদান গ্যাসের আয়তন V এবং উহাদের চাপ P', P'',$\cdots P^{(n)}$, —একই উষ্ণতায় এবং একই আয়তনে (অর্থাৎ মিশ্রণের মোট আয়তন V) মিশ্রণের চাপ

$$P = P' + P'' + \cdots + P^{(n)}$$

ইহার অর্থ দাঁড়ায় এই যে, মিশ্রণে অন্য গ্যাসের উপস্থিতি সত্ত্বেও প্রত্যেকটি উপাদানের স্বাতন্ত্র্য অক্ষুণ্ণ থাকিবে। এই কারণে গ্যাস-মিশ্রণের মোট আন্তর-শক্তি ও এন্ট্রপি হইবে উপাদানগুলির আন্তর-শক্তি ও এন্ট্রপির যোগফলের সমান। আলোচনার সুবিধার জন্য আমরা এখানে রাসায়নিক বিক্রিয়াতে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত গ্যাসের প্রত্যেকটিকে একটি করিয়া আদর্শ গ্যাস চিন্তা করিব।

আদর্শ গ্যাসের আণব-আন্তর-শক্তি (molar internal energy)

$$U = C_v T + U_0 \ (\text{ধ্রুবক})$$

C_v-আণব আপেক্ষিক তাপ। আদর্শ গ্যাসের আণব এন্ট্রপি [সমীকরণ (7·12*a*)]—

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0 \ (\text{ধ্রুবক})$$

সুতরাং এক গ্রাম-অণু আদর্শ গ্যাসের মুক্ত শক্তি হইবে

$$F \equiv U - TS = C_v T + U_o - T(C_v \ln T + R \ln V + S_o) \quad \cdots \quad (10{\cdot}39)$$

সংজ্ঞানুসারে আণব আয়তন $V = 1/[A]$। সুতরাং সমীকরণ (10·39)-এর পরিবর্তে—

$$F = \{C_v T + U_o - T(C_v \ln T - R \ln [A] + S_o)\} \quad \cdots \quad (10{\cdot}40)$$

মনে করি, সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ক গ্যাসগুলির সক্রিয় ভর $[A_1]$, $[A_2] \cdots [A_r]$ এবং উহাদের প্রত্যেকের আয়তন V—মিশ্রণে যথাক্রমে ইহাদের $V[A_1]$, $V[A_2], \cdots V[A_r]$ গ্রাম-অণু বর্তমান। অনুরূপভাবে বিক্রিয়াজাত গ্যাসগুলির প্রত্যেকের আয়তন V এবং সাম্যাবস্থায় উহাদের সক্রিয় ভর $[B_1]$, $[B_2], \cdots, [B_s]$ এবং ঐ কারণে মিশ্রণে উহাদের $V[B_1]$, $V[B_2] \cdots V[B_s]$ গ্রাম-অণু উপস্থিত থাকিবে। সুতরাং সাম্যাবস্থায় মোট মুক্ত-শক্তি

$$F = V \sum_{i=1}^{r} [A_i]\{C_{vi} T + U_{oi} - T(C_{vi} \ln T - R \ln [A_i] + S_{oi})\}$$

$$+ V \sum_{j=1}^{s} [B_j]\{C'_{vj} T + U'_{oj} - T(C'_{vj} \ln T - R \ln [B_j] + S'_{oj})\} \quad \cdots \quad (10{\cdot}41)$$

সাম্যাবস্থায় স্থির আয়তন ও উষ্ণতার কাল্পনিক বিক্রিয়াতে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

$$\Delta F_{T,V} = \sum_{i=1}^{r} \frac{\partial F}{\partial [A_i]} \Delta [A_i] + \sum_{j=1}^{s} \frac{\partial F}{\partial [B_j]} \Delta [B_j] = 0 \quad \cdots \quad (10{\cdot}42)$$

মনে করি, কাল্পনিক বিক্রিয়াতে A_1 গ্যাসের δv_1 গ্রাম-অণু, A_2 গ্যাসের δv_2 গ্রাম-অণু, $\cdots$ A_r গ্যাসের δv_r গ্রাম-অণুর বিক্রিয়ায় B_1 গ্যাসের $\delta\lambda_1$, B_2 গ্যাসের $\delta\lambda_2, \cdots$, B_s গ্যাসের $\delta\lambda_s$ গ্রাম-অণু উৎপন্ন হইয়াছে। এই কাল্পনিক পরিবর্তনে $\delta v_1, \delta v_2, \cdots, \delta v_r$-এর প্রত্যেকটি ঋণাত্মক রাশি এবং $\delta\lambda_1, \delta\lambda_2, \cdots \delta\lambda_s$-এর প্রত্যেকে ধনাত্মক রাশি বিবেচিত হইবে। উপরন্তু রাসায়নিক বিক্রিয়ার সর্ত অনুযায়ী সমীকরণ (10·30)-এর রাসায়নিক বিক্রিয়ায়—

$$\frac{\delta v_1}{n_1}=\frac{\delta v_2}{n_2}=\cdots=\frac{\delta v_r}{n_r}=\frac{\delta\lambda_1}{m_1}=\frac{\delta\lambda_2}{m_2}=\cdots=\frac{\delta\lambda_s}{m_s}=\varepsilon' \text{ (ধরা যাক)}$$

$$\left.\begin{aligned}\therefore\quad \Delta[A_i]&=-\frac{\delta v_i}{V}=-\frac{\varepsilon'}{V}n_i=-\varepsilon n_i\\ \text{এবং}\quad \Delta[B_j]&=+\frac{\delta\lambda_j}{V}=\frac{\varepsilon'}{V}m_j=\varepsilon m_j\end{aligned}\right\} \cdots \quad (10{\cdot}43)$$

সমীকরণ (10·43) ও (10·42)-কে একত্র করিয়া

$$\Delta F=\varepsilon\left\{-\sum_{i=1}^{r}\frac{\partial F}{\partial[A_i]}n_i+\sum_{j=1}^{s}\frac{\partial F}{\partial[B_j]}m_j\right\}=0$$

$$\text{অথবা, } \varepsilon V\Big[\sum_{i=1}^{r}-n_i\{C_{vi}T+U_{oi}-T(C_{vi}\ln T-R\ln[A_i]+S_{oi})+RT\}$$
$$+\sum_{j=1}^{s}m_j\{C'_{vj}T+U'_{oj}-T(C'_{vj}\ln T-R\ln[B_j]+S'_{oj})+RT\}\Big]=0 \cdots (10{\cdot}44)$$

$$\text{অথবা, } \frac{[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots[A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}\cdots[B_s]^{m_s}}$$
$$=e^{\frac{1}{R}\{\sum_{j=1}^{s}m_j(R+C'_{vj}-S'_{oj})-\sum_{i=1}^{r}n_i(R+C_{vi}-S_{oi})\}}$$
$$\times e^{\frac{1}{RT}(\sum_{j=1}^{s}m_jU'_{oj}-\sum_{i=1}^{r}n_iU_{oi})}\;T^{\frac{1}{R}(\sum_{i=1}^{r}n_iC_{vi}-\sum_{j=1}^{s}m_jC'_{vj})}$$
$$\cdots \quad (10{\cdot}45)$$

সমীকরণ (10·45)-এর ডান দিকের অংশটি T-এর অপেক্ষক বলিয়া ভর-ক্রিয়া সূত্রের সমীকরণটি প্রমাণিত হইয়াছে বলা যায়। সাম্য-ধ্রুবক K(T)-কে এখানে T-এর নির্দিষ্ট অপেক্ষক হিসাবে দেখানো হইয়াছে।

উষ্ণতা ও চাপ পরিবর্তনে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন—পৃথক্‌ভাবে অথবা একই সঙ্গে উষ্ণতা ও চাপ পরিবর্তন করিলে সাম্যাবস্থা ও সাম্য-ধ্রুবকের পরিবর্তন হয়। এই পরিবর্তনের ফলে রাসায়নিক বিক্রিয়া কোন্ দিকে অগ্রসর হইবে পরবর্তী অংশে সেই সম্পর্কে বিশদভাবে আলোচনা করা হইল।

সমীকরণ (10·30)-এর রাসায়নিক বিক্রিয়ায় গিব্‌স অপেক্ষকের পরিবর্তন—

$$\Delta G = -RT \ln. \frac{[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots[A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}\cdots[B_s]^{m_s}} - Z'$$

এখানে, $Z' = \Delta Z = [n_1 Z_{A_1} + n_2 Z_{A_2} + \cdots + n_r Z_{A_r}]$

$$-[m_1 Z_{B_1} + m_2 Z_{B_2} + \cdots + m_s Z_{B_s}]$$

সমীকরণ (10·38)-এর সাহায্যে লেখা যায়,

$$Z' = -RT \ln. K_C$$

$$\therefore \quad \Delta G = -RT \ln. \frac{[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}\cdots[A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1}[B_2]^{m_2}\cdots[B_s]^{m_s}} + RT \ln K_C$$

$$= -RT \Sigma \tau_i \ln. [C_i] + RT \ln K_C \quad \cdots \quad (10·46)$$

এখানে $[C_i]$ সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের সক্রিয় ভর নির্দেশ করিতেছে এবং ঐ কারণে উহাদের প্রত্যেকেই একটি করিয়া ধ্রুবক।

$$\therefore \quad T \frac{d}{dT}(\Delta G) = \{RT \ln. K_C - RT\Sigma\tau_i \ln. [C_i]\} + RT^2 \frac{d}{dT} \ln K_C$$

অথবা, $$T \frac{d}{dT}(\Delta G) = \Delta G + RT^2 \frac{d}{dT}(\ln K_C)$$

বা, $$\left(\frac{\partial}{\partial T} \ln. K_C\right)_P = -\frac{1}{RT^2}\left[\Delta G - T\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G)_P\right]$$

গিব্‌স-হেল্‌মহোৎজের সমীকরণের সাহায্যে [সমীকরণ 8·17]

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \ln K_C\right)_P = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad \cdots \quad (10·47)$$

অনুরূপভাবে সমীকরণ (10·46) হইতে প্রমাণ করা যায়

$$\left(\frac{\partial}{\partial P} \ln K_C\right)_T = \frac{\Delta V}{RT} \quad \cdots \quad (10·48)$$

ΔV বিক্রিয়ার দরুন মোট আয়তনের পরিবর্তন। সমীকরণ (10·47) ও (10·48)-এর সাহায্যে রাসায়নিক বিক্রিয়ার উপর উষ্ণতা ও চাপের প্রভাব পর্যালোচনা করা যাইবে।

উষ্ণতার পরিবর্তন—সমীকরণ (10·47) হইতে

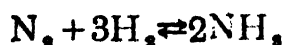
$$\ln. K_c = \frac{\Delta H}{RT} + \text{ধ্রুবক} \quad \cdots \quad (10·49)$$

$$\therefore \quad \ln. \frac{(K_c)_1}{(K_c)_2} = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad \cdots \quad (10·50)$$

$(K_c)_1$ ও $(K_c)_2$ যথাক্রমে T_1 ও T_2 উষ্ণতায় সাম্য-ধ্রুবক। তাপ-গ্রাহী বিক্রিয়াতে ΔH ধনাত্মক রাশি। সুতরাং ঐ ক্ষেত্রে উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইলে, সাম্য-ধ্রুবক হ্রাস পাইবে—অর্থাৎ এরূপ বিক্রিয়াতে উষ্ণতা বাড়াইলে উৎপন্ন দ্রব্য বেশী পরিমাণে পাওয়া যাইবে। পক্ষান্তরে তাপ-উদ্‌গারী বিক্রিয়াতে ΔH ঋণাত্মক রাশি এবং উহাদের ক্ষেত্রে উষ্ণতা বৃদ্ধিতে সাম্য-ধ্রুবক বৃদ্ধি পায়—অর্থাৎ ঐ সকল ক্ষেত্রে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পাইবে।

চাপের পরিবর্তন—সমীকরণ (10·48) হইতে দেখা যায় যে, বিক্রিয়ায় মোট আয়তন যদি বৃদ্ধি পায় ($\Delta V = +Ve$) তবে চাপ-বৃদ্ধির কারণে সাম্য-ধ্রুবক বাড়িয়া যাইবে। পক্ষান্তরে বিক্রিয়াতে মোট আয়তন যদি হ্রাস পায় ($\Delta V = -Ve$) তবে চাপ-বৃদ্ধির ফলে সাম্য-ধ্রুবকের মান কমিয়া যাইবে। ইহার অর্থ হইতেছে এই যে, প্রথমক্ষেত্রে চাপ-বৃদ্ধির কারণে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পাইবে এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পাইবে। এই দুইটি সিদ্ধান্তকে একত্র করিয়া বলা যায় যে, সাম্যাবস্থায় চাপ বৃদ্ধি করিবার পর বিক্রিয়া যেদিকে অগ্রসর হইলে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থটির মোট আয়তন হ্রাস পায়, বিক্রিয়া সেইদিকেই অগ্রসর হইবে।

দুইটি উদাহরণ চিন্তা করা যাক,

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

অ্যাভোগাড্রো প্রকল্প অনুসারে আয়তন অণু-সংখ্যার সমানুপাতিক। নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের পরিবর্তে অ্যামোনিয়া উৎপন্ন হইলে মোট আয়তন হ্রাস পায়। সুতরাং এক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধি করিলে উৎপন্ন অ্যামোনিয়ার পরিমাণ বৃদ্ধি পাইবে।

পক্ষান্তরে,

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

এই বিক্রিয়ায় PCl_5 বিভাজনে মোট আয়তন বৃদ্ধি পায়। সুতরাং এক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধিতে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পাইবে।

লা-শাটেলীয়ারের নীতি (Le Chatelier's principle) —রাসায়নিক বিক্রিয়ায় চাপ ও উষ্ণতা পরিবর্তনে সাম্য-ধ্রুবকের পরিবর্তন এবং ঐ সঙ্গে আরো কয়েকটি পরীক্ষার সিদ্ধান্তকে একত্র করিয়া লা-শাটেলীয়ার সাম্যাবস্থা সম্পর্কে একটি সাধারণ নীতি নির্দ্ধারণ করেন। চাপ, উষ্ণতা, গাঢ়ত্ব ইত্যাদি কতকগুলি কারকের (factor) উপর সাম্যাবস্থা নির্ভর করে। এই কারকগুলির কোন একটিকে যদি পরিবর্তন করা হয় তবে সমগ্র তন্ত্র এই ফলাফলকে প্রতিরোধ করিতে সচেষ্ট হয়। এই সাধারণ নীতিকে লা-শাটেলীয়ারের নীতি বলা হয়।

10·9 লঘু দ্রবণ (Dilute solutions): কোন দ্রবণে যদি দ্রাবের (solute) পরিমাণ খুব কম থাকে তবে উহাকে লঘু দ্রবণ বলা হয়। অনুদ্বায়ী দ্রাবের (non-volatile solute) লঘু দ্রবণের কয়েকটি বিশেষ ধর্ম আছে। এই ধর্মগুলি পরস্পরের সঙ্গে বিশেষ সম্বন্ধযুক্ত—এই কারণে ইহাদের যে-কোন একটিকে জানিতে পারিলে অন্যটিকে জানিতে পারিব। লঘু দ্রবণের এই ধর্মগুলির একটি বৈশিষ্ট্য হইতেছে এই যে, উহারা দ্রাব বা দ্রাবকের প্রকৃতির উপর নির্ভর না করিয়া কেবলমাত্র দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে। লঘু দ্রবণের এই ধর্মগুলি হইতেছে—

(*a*) অভিসারক চাপ (osmotic pressure),

(*b*) বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন (relative lowering of vapour pressure),

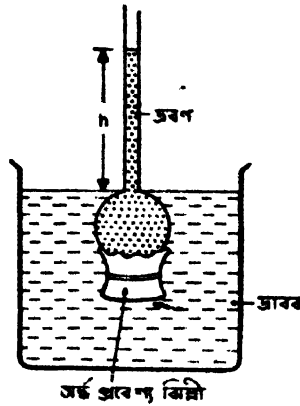
(*c*) স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন (elevation of boiling point),

(*d*) হিমাঙ্কের অবনমন (depression of freezing point)

লঘু দ্রবণের এই বৈশিষ্ট্য সম্পর্কে বিশদ আলোচনা করা গেল এবং তাপগতিতত্ত্ব হইতে ইহাদের ব্যাখ্যা করা হইল।

(*a*) **অভিসারক চাপ**—একটি পাত্রে বিশুদ্ধ দ্রাবক লঘু দ্রবণের সংস্পর্শে থাকিলে (অথবা অসম গাঢ়ত্বের দুইটি দ্রবণকে মিশাইলে) দ্রাব ও দ্রাবকের অণুগুলির মধ্যে ব্যাপন ক্রিয়া চলিতে থাকে—উভয় অংশের গাঢ়ত্ব

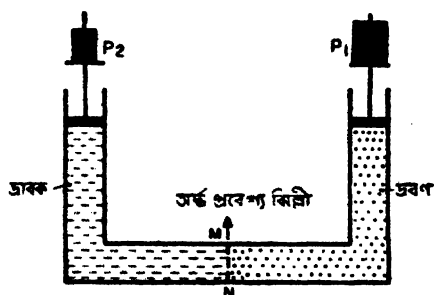
সমান হওয়ার পর তবেই মিশ্রণে সাম্য সৃষ্টি হয়। অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীর সাহায্যে দ্রাব অণুগুলির ব্যাপন বন্ধ করিতে পারিলে দ্রাবকের অণুগুলি দ্রবণের দিকে অগ্রসর হইয়া দ্রবণটিকে লঘুতর দ্রবণে পরিণত করিবে। অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লী হিসাবে মাছের পটকা অথবা ডিমের খোলকের পাতলা পর্দাকে ব্যবহার করা যায়।

আবে নোলেট (Abbe Nollet) সর্বপ্রথম পরীক্ষার সাহায্যে অভিসারক চাপের অস্তিত্ব প্রমাণ করেন। পরীক্ষার বন্দোবস্ত চিত্র (10·4)-এ

চিত্র 10·4

দেখানো হইল। উল্টানো একটি ফানেলের মুখ অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীর সাহায্যে আটকাইয়া কোন একটি লঘু দ্রবণে (মনে করা যাক চিনির লঘু দ্রবণ) আংশিকভাবে পূর্ণ করা হইল। এই অবস্থায় ফানেলটিকে জল-ভর্তি একটি পাত্রে কিছু দূর পর্যন্ত নিমজ্জিত করিলে দ্রাবকের অণুগুলি দ্রবণে প্রবেশ করিতে থাকে এবং ফলে ফানেলের নলে দ্রবণের উচ্চতা বৃদ্ধি পায়। দ্রবণে বিশুদ্ধ দ্রাবকের এই অনুপ্রবেশকে অভিসরণ (osmosis) বলা হয়। অভিসরণ অনির্দিষ্ট কালের জন্য চলিতে পারে না। কিছুক্ষণ বাদে ফানেলে দ্রবণের উচ্চতা স্থির হইয়া যায়—অর্থাৎ তখন অভিসরণ বন্ধ হইয়া গিয়াছে। এই অবস্থায় দ্রবণ ও দ্রাবকের মধ্যে সাম্য সৃষ্টি হইবে। কোন দ্রবণকে দ্রাবক হইতে অথবা লঘু দ্রবণকে অন্য একটি লঘুতর দ্রবণ হইতে অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীর সাহায্যে পৃথক্ করা হইলে একটি অদৃশ্য বল ক্রিয়া করে এবং ইহারই ফলে দ্রাবকের অণু দ্রবণে প্রবেশ করে। অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীর একক ক্ষেত্রের উপর এই অদৃশ্য বলকে অভিসারক চাপ (osmotic pressure) বলা হয়।

সাম্যাবস্থায় অভিসারক চাপ ফানেলের খাড়া দ্রবণস্তম্ভের জন্য যে-চাপ তাহার দ্বারা প্রশমিত হওয়ার ফলে অভিসরণ বন্ধ হয়। সুতরাং বাহিরের পাত্রে, দ্রাবক-পৃষ্ঠ হইতে ফানেলে তরল স্তম্ভের উচ্চতা h হইলে অভিসারক চাপ হইবে $P_{osm} = h\rho g$। প্রথমেই দ্রবণের উপর এই চাপ আরোপ করিলে আদৌ কোন অভিসরণ হইবে না।

এই কারণে অভিসারক চাপের সংজ্ঞা হিসাবে বলা যায়—কোন দ্রবণকে দ্রাবক হইতে অথবা লঘুতর অন্য একটি দ্রবণ হইতে অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীর সাহায্যে পৃথক্ করা হইলে একটি অদৃশ্য বলের ক্রিয়ায় দ্রবণের অভিমুখে দ্রাবকের অণুগুলি চালিত হয়। দ্রবণের অভ্যন্তরে দ্রাবকের এই গমনকে অভিসরণ বলে এবং এই অভিসরণকে বন্ধ করিবার জন্য দ্রবণের উপর ন্যূনতম যে-চাপ সৃষ্টি করিতে হইবে তাহাই পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায় দ্রবণের অভিসারক চাপ।

চিত্র (10·5)-এ MN একটি অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লী। ইহা U-নলের

চিত্র 10·5

দুইদিকে দ্রবণ ও দ্রাবককে পৃথক্ করিয়া রাখিয়াছে। দ্রবণ ও দ্রাবককে সাম্যাবস্থায় রাখিতে উহাদের উপর চাপ যথাক্রমে P_1 ও P_2 হইলে অভিসারক চাপ—

$$P_{osm} = P_1 - P_2$$

অভিসরণ সম্পর্কিত পরীক্ষার বিভিন্ন ফলাফল হইতে ভ্যাণ্ট হফ্ (Vant Hoff) এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে—(1) স্থির উষ্ণতায় দ্রবণের অভিসারক চাপ উহার গাঢ়ত্বের (আণব-গাঢ়ত্ব) সমানুপাতিক, (2) একই গাঢ়ত্বে দ্রবণের অভিসারক চাপ কেল্‌ভিন স্কেলে উহার উষ্ণতার সমানুপাতিক

এবং (3) বিভিন্ন দ্রবণের আণব গাঢ়ত্ব সমান হইলে একই উষ্ণতায় উহাদের অভিসারক চাপও সমান।

সুতরাং ভ্যাণ্ট হফের সিদ্ধান্ত অনুসারে—

$$T \text{ স্থির থাকিলে } P_{osm} \propto C,$$

$$\text{এবং } C \text{ স্থির থাকিলে } P_{osm} \propto T,$$

অর্থাৎ, অভিসারক চাপ $P_{osm} = KCT$ (K-ধ্রুবক) ··· (10·51)
পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, এক্ষেত্রে C প্রকৃতপক্ষে আণব-গাঢ়ত্ব বুঝাইবে। দ্রবণের V লিটার আয়তনে এক গ্রাম-অণু দ্রাব থাকিলে উহার আণব-গাঢ়ত্ব $C = 1/V$। সুতরাং এক গ্রাম-অণু দ্রাব দ্রবীভূত আছে এরূপ দ্রবণের আয়তন V লিটার ধরিলে,

$$P_{osm}V = KT \quad (\text{দ্রাবের 1 গ্রাম-অণুর জন্য})$$

দ্রবণের V লিটার আয়তনে n গ্রাম-অণু দ্রাব থাকিলে $P_{osm}V = nKT$ —পরীক্ষা হইতে দেখা যায় $K = \cdot0824$ লিটার-অ্যাটমস্ফিয়ার/ডিগ্রী। ইহা আদর্শ গ্যাস সমীকরণে ব্যবহৃত ধ্রুবক R-এর সমান (পরীক্ষা-জনিত ত্রুটির সম্ভাবনা ধরিলে)। সুতরাং K-এর পরিবর্তে গ্যাসীয় ধ্রুবক R লিখিলে লঘু দ্রবণের অবস্থার সমীকরণ হইবে

$$P_{osm}V = nRT \quad \cdots \quad (10{\cdot}52)$$

সমীকরণটি আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণের অনুরূপ। এই কারণে বলা যায় যে, দ্রাব যদি গ্যাস হইত এবং একই উষ্ণতায় দ্রবণের সমান আয়তন ধারণ করিত, তবে উহা পাত্রের গায়ে যে-চাপ প্রয়োগ করিত, লঘু দ্রবণের অভিসারক চাপ তাহার সমান।

এই সিদ্ধান্ত কেবলমাত্র অ-তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই (dilute solutions of non-electrolytes) সঠিকভাবে প্রযোজ্য। গাঢ়ত্ব বেশী হইলে অথবা দ্রাব যদি দ্রবণে বিয়োজিত হইয়া পড়ে তবে সমীকরণ (10·51) অথবা (10·52) ঠিকভাবে গ্রহণ যোগ্য নয়।

(*b*) দ্রাব উপস্থিতির কারণে দ্রাবকের বাষ্পচাপের অবনমন —কোন দ্রাব যদি দ্রাবকে দ্রবীভূত অবস্থায় থাকে তবে উহা দ্রাবকের বাষ্প-চাপ কমাইয়া দেয়—অর্থাৎ কোন বিশুদ্ধ দ্রাবকের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ একই উষ্ণতায় উহার কোন দ্রবণের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপের চেয়ে বেশী। পরীক্ষা হইতে আরও দেখা যায় যে, দ্রবণ ও একই উষ্ণতায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ

যথাক্রমে P ও P_0 হইলে এবং ঐ দ্রবণে দ্রাবকের n_0 গ্রাম-অণু-ভগ্নাংশ (mole-fraction of the solvent) উপস্থিত থাকিলে—

$$P = P_0 n_0 \qquad \cdots \qquad (10.53)$$

বাষ্পচাপের এই অবনমন দ্রাবকের প্রকৃতি এবং দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে, কিন্তু দ্রাবের প্রকৃতির উপর নয়। কিন্তু বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন চিন্তা করিলে উহা কেবলমাত্র দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করিবে, কারণ—

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{P_0 - P}{P_0} = (1 - n_0) = n_1 \qquad \cdots \qquad (10.54)$$

উপরের সমীকরণে n_1 হইতেছে দ্রাবের গ্রাম-অণু-ভগ্নাংশ (mole-fraction of the solute)—অর্থাৎ দ্রবণের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন দ্রবণে দ্রাবের গ্রাম-অণু-ভগ্নাংশের সমান। ইহা দ্রাবক বা দ্রাবের প্রকৃতির উপর কোনক্রমেই নির্ভর করে না। ভৌত রসায়নবিদ্ রাউল্ট (Roult) পরীক্ষার সাহায্যে সর্বপ্রথম এই সিদ্ধান্তে পৌঁছান এবং সেই কারণে সমীকরণ (10.54)-কে রাউল্টের সূত্র বলা হয়। উল্লেখ করা যায় যে, যেহেতু উষ্ণতা পরিবর্তনের ফলে দ্রবণে দ্রাবের গ্রাম-অণু-ভগ্নাংশের কোন পরিবর্তন হয় না সেই কারণে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন উষ্ণতা-নিরপেক্ষও বটে। অর্থাৎ দুইটি ভিন্ন দ্রবণের (দ্রাব এবং দ্রাবক দুই-ই পৃথক্ হইলেও হইতে পারে) উষ্ণতা পৃথক্ হওয়া সত্ত্বেও যদি উভয় ক্ষেত্রে দ্রাবের গ্রাম-অণু-ভগ্নাংশ সমান হয়, তবে দুইটি ক্ষেত্রেই বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন একই হইবে।

(*c*) **স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন**—কোন তরলের স্ফুটনাঙ্ক উহার প্রকৃতি ছাড়াও তরলপৃষ্ঠে চাপের উপর নির্ভর করে। যে উষ্ণতায় তরলের বাষ্পচাপ উহার উপরিস্থিত চাপের সমান সেই উষ্ণতাতেই তরল ফুটিতে থাকে—এবং এই উষ্ণতাকে আমরা ঐ চাপে তরলের স্ফুটনাঙ্ক বলিয়া থাকি। একই উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপের চেয়ে কম, এবং উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে তরলের বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পায়; সেই কারণে দ্রবণের উষ্ণতা বিশুদ্ধ দ্রাবকের উষ্ণতা অপেক্ষা বেশী হইলে তবেই বাষ্পচাপ তরলপৃষ্ঠের উপর যে চাপ, তাহার সমান হইবে। অর্থাৎ দ্রবণ যে উষ্ণতায় ফুটিতে থাকিবে সেই উষ্ণতা বিশুদ্ধ দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্কের চেয়ে বেশী।

স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়ন সংক্রান্ত মূল সিদ্ধান্তটি রাউল্টের। এই ভৌত-বিজ্ঞানী সর্বপ্রথম লক্ষ্য করেন যে, স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন ও দ্রবণের গাঢ়ত্বের মধ্যে একটি নির্দিষ্ট সম্পর্ক রহিয়াছে। পরীক্ষালব্ধ ফলাফল বিশ্লেষণ করিয়া রাউল্ট যে সিদ্ধান্ত গ্রহণ করেন তাহা হইতেছে—'দ্রবণের স্ফুটনাঙ্কের উন্নতি, উহার আণ্বিক গাঢ়ত্বের (molality) সমানুপাতিক।' দ্রবণের আণ্বিক গাঢ়ত্ব C_m এবং স্ফুটনাঙ্কের উন্নতি ΔT_b লিখিলে, রাউল্টের সিদ্ধান্ত হইল

$$\Delta T_b = K_b C_m \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}55)$$

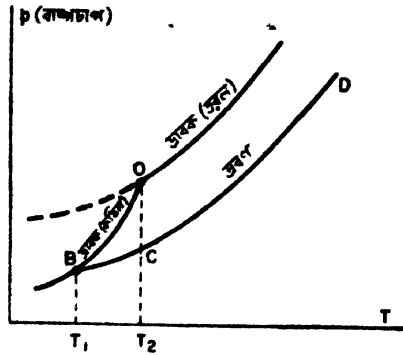
K_b এই ধ্রুবকটি একটি নির্দিষ্ট দ্রাবকের জন্য নির্দিষ্ট—কিন্তু বিভিন্ন দ্রাবকের জন্য বিভিন্ন। যেমন দ্রাবকটি জল হইলে $K_b = {\cdot}51$, বেনজিনের জন্য $K_b = 2{\cdot}63$ এবং ক্লোরোফর্মের জন্য এই ধ্রুবকটি হয় $3{\cdot}85$। বস্তুতঃ দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্ক T_b এবং উহার বাষ্পীভবনের লীন তাপ L ক্যালরি হইলে $K_b = {\cdot}002 T_b^2/L$।

আণ্বিক গাঢ়ত্ব একটি সংখ্যা মাত্র—ইহা দ্রাবের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না। সেই কারণে দ্রাবকের পরিমাণ স্থির রাখিয়া বিভিন্ন দ্রাবের সমসংখ্যক গ্রাম-অণু পৃথক্‌ভাবে দ্রবীভূত করিলে প্রতিটি ক্ষেত্রেই স্ফুটনাঙ্কের একই পরিবর্তন হইবে। কিন্তু একই দ্রাব বিভিন্ন দ্রাবকে দ্রবীভূত হইয়া দ্রবণের আণ্বিক গাঢ়ত্ব সমান হইলেও স্ফুটনাঙ্কের উন্নতি বিভিন্ন ক্ষেত্রে বিভিন্ন হইবে—কারণ বিভিন্ন দ্রাবকের জন্য K_b পৃথক্ হইয়া থাকে।

(*d*) **হিমাঙ্কের অবনমন**—বিশুদ্ধ দ্রাবকের চেয়ে দ্রবণের হিমাঙ্ক কিছুটা কম—ইহা একটি পরীক্ষিত সত্য। বাষ্পচাপ রেখার সাহায্যে এই ঘটনাটিকে সহজে ব্যাখ্যা করা যায়।

একই উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম এবং উষ্ণতা-বৃদ্ধির সঙ্গে দ্রবণ ও দ্রাবক দুয়েরই বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পায়। চিত্র 10·6-এ OA এবং BD রেখার উপর বিন্দুগুলি বিভিন্ন উষ্ণতায় যথাক্রমে দ্রাবক ও দ্রবণের বাষ্পচাপ নির্দেশ করিতেছে। কঠিন পদার্থেরও একটি বাষ্পচাপ আছে এবং উষ্ণতা-হ্রাসে তরলের মতো কঠিন পদার্থেরও বাষ্পচাপ হ্রাস পাইবে। চিত্রে OB কঠিন অবস্থায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ রেখা।

[প্রতি 1000 gm দ্রাবকে দ্রাবের n গ্রাম-অণু দ্রবীভূত থাকিলে দ্রবণের আণবিকতা বা আণবিক গাঢ়ত্ব হয় n। যদি M আণব ভর-বিশিষ্ট কোন দ্রাবের x gm, দ্রাবকের w gm-এ দ্রবীভূত থাকে, তবে ঐ দ্রবণের আণবিক গাঢ়ত্ব হইবে $C_m = (x \times 1000)/M \times w$]।

হিমাঙ্কে তরল ও কঠিন দশা-দুইটি সাম্যে থাকে এবং সেই কারণেই এই উষ্ণতায় তরল ও কঠিন পদার্থের বাষ্পচাপ সমান। কঠিন ও তরল অবস্থায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ রেখা BO এবং AO পরস্পরের সঙ্গে O বিন্দুতে মিলিত

চিত্র 10·6

হইয়াছে, সুতরাং O-বিন্দুর ভুজ T_2 বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাঙ্ক নির্দেশ করিবে। কিন্তু ঐ উষ্ণতায় কঠিন অবস্থায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ দ্রবণের বাষ্পচাপের চেয়ে বেশী—এই কারণে ঐ উষ্ণতা দ্রবণের হিমাঙ্ক হইতে পারে না। এই উষ্ণতায় দ্রবণে কিছু পরিমাণ দ্রাবক কঠিন অবস্থায় মিশাইয়া দিলে তাহাও তরলীভূত হইবে। সাধারণভাবে দুইটি দশার বাষ্পচাপ সমান না হইলে যে দশাতে বাষ্পচাপ বেশী সেই দশাটি লোপ পাইবে। দ্রবণের বাষ্পচাপ রেখা DB কঠিন অবস্থায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ রেখা BO-কে B বিন্দুতে ছেদ করিয়াছে—ঐ বিন্দুর ভুজ T_1 হইবে দ্রবণের হিমাঙ্ক। স্বভাবতঃই দ্রবণের হিমাঙ্ক T_1 বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাঙ্ক T_2 অপেক্ষা কম হইবে। ইহাদের ব্যবধান $\Delta T_f = T_2 - T_1$-কে হিমাঙ্কের অবনমন বলিব।

হিমাঙ্ক অবনমন সংক্রান্ত সিদ্ধান্তগুলি স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন সংক্রান্ত সিদ্ধান্তেরই অনুরূপ। এই সম্পর্কে সঠিক সিদ্ধান্ত গ্রহণের কৃতিত্ব রাউল্টের। পরীক্ষালব্ধ ফলাফল পর্যালোচনা করিয়া বলা যায় যে, 'কোন দ্রবণের হিমাঙ্কের অবনমন আণ্বিকতার মাত্রায় দ্রবণে দ্রবীভূত পদার্থের গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক'।

অর্থাৎ হিমাঙ্কের অবনমন ΔT_f এবং দ্রবণে দ্রাবের আণ্বিক গাঢ়ত্ব C_m লিখিলে

$$\Delta T_f = K_f C_m \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}56)$$

K_f ধ্রুবকটিকে হিমাঙ্ক-ধ্রুবক বলা হয়। বিভিন্ন দ্রাবকের জন্য K_f-এর মান ভিন্ন হইবে। সাধারণভাবে দ্রাবকের হিমাঙ্ক T_f এবং হিমায়নের জন্য উহার

লীন তাপ L' লিখিলে, $K_f = \cdot 002T_f^2/L'$। দ্রাবক এক থাকিলে দ্রবণে দ্রাব যাহাই হউক না কেন হিমাঙ্ক-ধ্রুবক একই হইবে। এই কারণে বলা যায় যে—'নির্দিষ্ট ভরের কোন দ্রাবকে বিভিন্ন দ্রাবের সমসংখ্যক গ্রাম-অণু দ্রবীভূত করিলে দ্রাবকের হিমাঙ্কের পরিবর্তন (হ্রাস) প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে একই হইবে।

তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে লঘু দ্রবণের বিভিন্ন ধর্মের ব্যাখ্যা—যদি দ্রবণে দ্রাবের (এক বা একাধিক) পরিমাণ দ্রাবকের তুলনায় খুবই কম হয়, তবে সেই দ্রবণকে লঘু দ্রবণ বলা হইবে। আমরা সাধারণভাবে একই দ্রাবকে বিভিন্ন দ্রাবের উপস্থিতি কল্পনা করিব। মনে করি, কোন দ্রবণে দ্রাবকের N_0 গ্রাম-অণুতে প্রথম দ্রাবের N_1 গ্রাম-অণু, দ্বিতীয় দ্রাবের N_2 গ্রাম-অণু,$\cdots$এবং r-তম দ্রাবের N_r গ্রাম-অণু দ্রবীভূত হইয়াছে। দ্রবণটিকে তখনই লঘু দ্রবণ বলা হইবে যদি,

$$N_1 \leqslant N_0,\ N_2 \leqslant N_0 \cdots\cdots,\ N_r \leqslant N_0 \quad \cdots \quad (10\cdot57)$$

লঘু দ্রবণের ধর্মগুলিকে ব্যাখ্যা করিবার পূর্বে আমরা প্রথমে উহার আন্তর-শক্তি, আয়তন ও এন্ট্রপি হিসাব করিব।

আন্তর-শক্তি U : বিশুদ্ধ দ্রাবকের এক গ্রাম-অণুতে যথাক্রমে প্রথম, দ্বিতীয়,$\cdots$, r-তম দ্রাবের $N_1/N_0 = n_1, N_2/N_0 = n_2 \cdots, N_r/N_0 = n_r$ গ্রাম-অণু দ্রবীভূত হইয়াছে। ঐ পরিমাণ দ্রবণের আন্তর-শক্তি u দ্রবণের উপরিস্থিত চাপ, উহার উষ্ণতা এবং $n_1, n_2 \cdots n_r$-এর উপর নির্ভর করিবে।

অর্থাৎ, $u = u\ (T, P, n_1, n_2 \cdots, n_r) \quad \cdots \quad (10\cdot58)$

মোট দ্রবণে দ্রাবকের N_0 গ্রাম-অণু বর্তমান ; সুতরাং দ্রবণের মোট আন্তর-শক্তি

$$U = No\ [u\ (T, P, n_1, n_2 \ldots\ldots, n_r)] \quad \cdots \quad (10\cdot59)$$

$n_1, n_2, \cdots, n_r$ প্রত্যেকেই অণুরাশি সেই কারণে টেলর বিস্তৃতিতে কেবলমাত্র প্রথম ক্রমের পদগুলিকে রাখিয়া লেখা যায়—

$$\begin{aligned} U = N_0 \Big[& u\ (T, P, n_1 = 0, n_2 = 0, \cdots n_r = 0) \\ & + n_1 \left(\frac{\partial u}{\partial n_1}\right)_{T, P,\ n_2 = n_3 = \cdots = n_r = 0} \\ & + n_2 \left(\frac{\partial u}{\partial n_2}\right)_{T, P,\ n_1 = n_3 = \cdots = n_r = 0} + \cdots \\ & + n_r \left(\frac{\partial u}{\partial n_r}\right)_{T, P,\ n_1 = n_2 = \cdots = n_{r-1} = 0} \Big] \end{aligned}$$

$$=\Big[N_0u_0(T,P)+N_1\left(\frac{\partial U}{\partial N_1}\right)_{T,\,P,\,N_2=\cdots N_r=0}$$

$$+N_2\left(\frac{\partial U}{\partial N_2}\right)_{T,\,P,\,N_1=N_3=\cdots=N_r=0}+\cdots$$

$$+N_r\left(\frac{\partial U}{\partial N_r}\right)_{T,P,\,N_1=N_2=\cdots N_{r-1}=0}\Big] \quad\cdots\quad (10{\cdot}60)$$

$N_1=N_2=N_r=0$ কিন্তু $N_i\neq 0$ অবস্থায় আংশিক অবকল গুণাংক $(\partial U/\partial N_i)$ কেবলমাত্র T ও P-এর অপেক্ষক এবং এই কারণে ইহাকে $u_i(T, P)$ বলা হইবে।

$$\therefore\quad U=N_0u_0(T,P)+N_1u_1(T,P)+\cdots+N_ru_r(T,P) \quad\cdots\quad (10{\cdot}61)$$

$N_1=N_2=\cdots=N_r=0$ হইলে $U=N_0u_0$; এই কারণে $u_0(T,P)$-কে বিশুদ্ধ দ্রাবকের এক গ্রাম-অণুর আন্তর-শক্তি বলিব। আপাতদৃষ্টিতে u_1, u_2 ইত্যাদিকে যথাক্রমে প্রথম, দ্বিতীয় দ্রাবের আণব-আন্তর-শক্তি হিসাবে ব্যাখ্যা করিতে পারি। সেক্ষেত্রে লঘু দ্রবণকে নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় বিভিন্ন আদর্শ গ্যাসের মিশ্রণ হিসাবে চিন্তা করা যায়। কিন্তু সঠিকভাবে দৃষ্টি দিলে লক্ষ্য করিব যে, আদর্শ গ্যাস ও লঘু দ্রবণের মধ্যে মূলতঃ একটি পার্থক্য রহিয়াছে। প্রকৃতপক্ষে $u_i(T,P)=(\partial U/\partial N_i)$ দ্রাবকের N_0 গ্রাম-অণুতে i-তম দ্রাবের এক গ্রাম-অণু দ্রবীভূত হওয়ার ফলে দ্রবণের আন্তর-শক্তির তারতম্য নির্দেশ করে। অর্থাৎ মুক্ত অবস্থায় i-তম দ্রাবের এক গ্রাম-অণুর আন্তর-শক্তি এবং ঐ পরিমাণ দ্রাব দ্রবীভূত হওয়ার পরে দ্রাবক ও দ্রাব অণুগুলির মধ্যে বিক্রিয়াজাত শক্তির (energy of interaction between the molecules of the solute and the solvent) সমষ্টি হইতেছে $u_i(T,P)$—এই শক্তির পরিমাণ দ্রাব ও দ্রাবকের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। আদর্শ গ্যাস মিশ্রণে অণুগুলি পরস্পরের সঙ্গে বল-শূন্য অবস্থায় থাকে; কিন্তু দ্রবণে দ্রাব ও দ্রাবক অণুগুলির মধ্যে বল ক্রিয়া করে। লঘু দ্রবণে দ্রাব অণুগুলির পরস্পরের মধ্যে কোন বিক্রিয়া হয় না এবং সেই কারণে টেলর বিস্তৃতিতে কেবলমাত্র প্রথম ক্রমের পদগুলিকে রাখা হইয়াছে। তড়িৎ-বিশ্লেষ্য (electrolytes) পদার্থ দ্রবণে যাওয়ার পরে বিপরীত তড়িৎ-আধানযুক্ত আয়নে বিয়োজিত হইবে—সেক্ষেত্রে দ্রাবের পরিমাণ খুব সামান্য হওয়া

সত্ত্বেও দ্রাব অণুগুলির পরস্পরের মধ্যে বল খুব কম হইবে না এবং এই অবস্থায় সমীকরণ (10·61) সঠিকভাবে তড়িৎ-বিশ্লেষ্য লঘু দ্রবণের আন্তর-শক্তি নির্দেশ করিবে না। গাঢ় দ্রবণের ক্ষেত্রে টেলর বিস্তৃতিতে উচ্চ ঘাতের পদগুলিকে সংযোজন করিয়া দ্রাব অণুগুলির পরস্পরের মধ্যে বল হিসাবে আনা যায়।

অনুরূপভাবে দ্রবণের মোট আয়তন লেখা যায়—

$$V = N_0 v_0(T,P) + N_1 v_1(T,P) + N_2 v_2(T,P) + \cdots + N_r v_r(T,P) \quad \cdots \quad (10{\cdot}62)$$

সমীকরণ (10·61) ও (10·62) লঘু দ্রবণের মূল সমীকরণ। ইহাদের সাহায্যে লঘু দ্রবণের মূল বৈশিষ্ট্যের দিকে দৃষ্টি দেওয়া যাইতে পারে—যেমন, কোন লঘু দ্রবণে স্থির চাপে অতিরিক্ত দ্রাবক যোগ করিলে মোট আয়তনের কোন পরিবর্তন হইবে না এবং দ্রাবক যোগ করিবার ফলে নূতন করিয়া কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া বা বিভাজন না ঘটিলে দ্রবণ কোন তাপ গ্রহণ বা বর্জন করিবে না। উপরের সমীকরণ-দুইটি হইতে এই সিদ্ধান্তগুলিকে সহজেই প্রমাণ করা যায়।

লঘু দ্রবণের এন্ট্রপি S—মনে করি, দ্রাবক ও দ্রাবগুলির প্রত্যেকটির পরিমাণ স্থির রাখিয়া উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে দ্রবণের উষ্ণতা ও চাপের পরিবর্তন হইয়াছে। ইহার ফলে এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$= \sum_{i=0}^{r} N_i \frac{du_i + Pdv_i}{T} \quad \cdots \quad (10{\cdot}64)$$

N_0, $N_1 \cdots N_r$ যাহাই হউক না কেন এন্ট্রপির পরিবর্তন dS অবশ্যই একটি সম্পূর্ণ অবকল। সমীকরণে ডান পার্শ্বের বিভিন্ন পদগুলি পৃথক্‌ভাবে সম্পূর্ণ অবকল হইলে তবেই ইহা সম্ভব হয়। সুতরাং T ও P-এর নির্দিষ্ট অপেক্ষক $s_i(T, P)$-এর অবকল

$$ds_i = \frac{du_i + Pdv_i}{T}$$

এবং $$dS=\sum_{i=0}^{r} N_i ds_i \quad \cdots \quad \cdots (10{\cdot}65)$$

সমাকলের পরে—

$$S=\sum_{i=0}^{r} N_i s_i(T, P)+C(N_0, N_1 \cdots N_r) \quad \cdots (10{\cdot}66)$$

সমাকলীয় ধ্রুবক C উষ্ণতা ও চাপ নিরপেক্ষ ধ্রুবক; কিন্তু ইহা $N_0, N_1 \cdots N_r$-এর অপেক্ষক হইতে পারে। সুতরাং একটি নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় C-এর মান জানা থাকিলে অন্য যে-কোন চাপ ও উষ্ণতায় C-এর ঐ একই মান হইবে—অবশ্য ঐ দুইটি অবস্থা এমন হওয়া দরকার যে, উভয় ক্ষেত্রে $N_0, N_1 \cdots N_r$ একই থাকে। সেই কারণে উষ্ণতা খুব বেশী এবং চাপ খুব কম ($T\rightarrow\infty$ এবং $P\rightarrow 0$) অবস্থায় একটি দ্রবণকে চিন্তা করা যাক। এই অবস্থায় সম্পূর্ণ দ্রবণ-ই, এমন কি দ্রাব অণুগুলি পর্যন্ত বাষ্পীভূত হইবে। এই সময়ে দ্রবণকে গ্যাসের (আদর্শ) একটি মিশ্রণ হিসাবে চিন্তা করা যায়।

উষ্ণতা T ও চাপ P এই অবস্থায় আদর্শ গ্যাসের আণব এন্ট্রপি [সমীকরণ ($7{\cdot}12b$)-এ S_0''-এর স্থলে α-লিখিয়া],

$$S=C_p \ln T-R\ln P+\alpha$$

ধরা যাক, গ্যাস মিশ্রণে i-তম উপাদানের জন্য স্থির চাপে আণব আপেক্ষিক তাপ $(C_p)_i$ এবং উহার আংশিক প্রেষ P_i। মিশ্রণে ঐ উপাদানের এক গ্রাম-অণুর এন্ট্রপি হইবে

$$S_i=(C_p)_i \ln T-R\ln P_i+\alpha_i$$

গ্যাস-মিশ্রণের মোট এন্ট্রপি

$$S=\sum_{i=0}^{r} N_i\Big[(C_p)_i \ln T-R\ln P_i+\alpha_i\Big]$$

এক্ষণে ; $$\frac{P_i}{P}=\frac{N_i}{\sum_{i=0}^{i=r} N_i}$$

$$\therefore\quad S=\sum_{i=0}^{r} N_i\left[(C_p)_i \ln T-R\ln\left(\frac{PN_i}{\Sigma N_i}\right)+\alpha_i\right]$$

$$=\sum_{i=0}^{r} N_i\Big[(C_p)_i \ln. T - R \ln P + \alpha_i\Big]$$

$$-R\sum_{i=0}^{r}\left(N_i \ln.\frac{N_i}{\Sigma N_i}\right) \quad \cdots \quad (10\cdot67)$$

সমীকরণ (10·66) ও (10·67)-কে তুলনা করিলে দেখা যায় যে, খুব কম চাপ ও বেশী উষ্ণতায় লঘু দ্রবণের জন্য সমাকলীয় ধ্রুবক

$$C(N_0, N_1 \cdots N_r) = -R\Sigma N_i \ln. N_i/\Sigma N_i$$

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, C চাপ ও উষ্ণতা নিরপেক্ষ ধ্রুবক ; সুতরাং যে-কোন চাপ ও উষ্ণতায় দ্রবণের এন্ট্রপি হইবে

$$S = \sum_{i=0}^{r} N_i s_i (T, P) - R \sum_{i=0}^{r} N_i \ln. \frac{N_i}{N_0 + N_1 + \cdots + N_r} \quad \cdots \quad (10\cdot68)$$

উপরের সমীকরণে ধ্রুবক রাশিটিকে লঘু দ্রবণের সর্ত সাপেক্ষে (সমীকরণ 10·57) সহজ উপায়ে লেখা যাইতে পারে। লঘু দ্রবণের সর্ত অনুযায়ী N_1/N_0, $N_2/N_0 \cdots N_r/N_0$ প্রত্যেকেই এক-একটি অণুরাশি এবং সেই কারণে বিস্তৃতিতে (logarithimic expansion) কেবলমাত্র প্রথম ঘাতের পদগুলিকে রাখিয়া উচ্চ ঘাতের পদগুলিকে বাদ দেওয়া যুক্তিযুক্ত হইবে—এই সরলীকরণে,

$$N_i \ln.\frac{N_i}{N_0 + N_1 + \cdots + N_r} = N_i \ln. \frac{(N_i/N_0)}{1 + \dfrac{N_1}{N_0} + \cdots + \dfrac{N_r}{N_0}}$$

$$= N_i \ln.\frac{N_i}{N_0} - N_i \ln.\left(1 + \frac{N_1}{N_0} + \cdots + \frac{N_r}{N_0}\right)$$

$$= N_i \ln.\frac{N_i}{N_0} - N_i\left(\frac{N_1}{N_0} + \frac{N_2}{N_0} + \cdots + \frac{N_r}{N_0}\right) \quad \cdots \quad (10\cdot69)$$

$N_i = N_0$ ধরিলে,

$$N_0 \ln \frac{N_0}{N_0 + N_1 + \cdots + N_r} = -N_1 - N_2 - \cdots - N_r$$

অন্যান্য ক্ষেত্রে [অর্থাৎ, $i > 1$] $N_i \ln N_i/N_0$-এর তুলনায় N_iN_1/N_0, $N_iN_2/N_0\cdots$, $N_i N_r/N_0$ প্রত্যেকেই খুব ছোট এবং সেই কারণে এই সকল ক্ষেত্রে সমীকরণ (10·69)-এ শেষের পদগুলিকেও বাদ দেওয়া যায়।

$$\text{অতএব } N_i \ln. \frac{N_i}{N_0+N_1+\cdots+N_r} = N_i \ln. \left(\frac{N_i}{N_0}\right) \quad [i \geq 1]$$

$$\text{এবং } N_i \ln. \frac{N_i}{N_0+N_1+\cdots+N_r}$$
$$= -N_1 - N_2 - \cdots - N_r \quad [N_i = N_0]$$

সমীকরণ (10·68)-এ ঐ মান বসাইলে

$$S = N_0 s_0(T, P) + \sum_{i=1}^{r} N_i [s_i(T, P) + R] - R\sum_{i=1}^{r} N_i \ln. \frac{N_i}{N_0}$$

$$= N_0\sigma_0(T, P) + \sum_{i=1}^{r} N_i\sigma_i(T, P) - R\sum_{i=1}^{r} N_i \ln. \frac{N_i}{N_0}$$

$$= \sum_{i=0}^{r} N_i\sigma_i(T, P) - R\sum_{i=1}^{r} N_i \ln. \frac{N_i}{N_0} \quad \cdots \quad (10\cdot70)$$

আলোচনার সুবিধার জন্য s_i (T, P)-এর পরিবর্তে T ও P-এর অপেক্ষক σ_i(T, P) লেখা হইয়াছে। ইহাদের মধ্যে সম্পর্ক হইতেছে—

$$\sigma_0(T, P) = s_0(T, P)$$

$$\text{এবং} \quad \sigma_i(T, P) = s_i(T, P) + R \qquad [i \geq 1]$$

সাধারণভাবে u_i, v_i, s_i (অথবা σ_i) প্রত্যেকেই T ও P-এর অপেক্ষক, কিন্তু চাপ-পরিবর্তনে ইহাদের পরিবর্তন এতই সামান্য যে কার্যতঃ ইহাদের কেবলমাত্র T-এর অপেক্ষক চিন্তা করা চলে। একটি উদাহরণের সাহায্যে সমস্ত ব্যাপারটিকে দেখা যাক—0°C উষ্ণতায় জলের সমোষ্ণ সংনম্যতা $5{\cdot}1\times10^{-11}$ সি. জি. এস্. একক। হিসাব করিলে দেখা যায় যে, এক লিটার জলের আয়তন 0·1 cc হ্রাস করিবার জন্য জলের উপর প্রায় দুই অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার চাপ প্রয়োগ করিতে হইবে। এই অবস্থায় আমরা সঙ্গত কারণেই v_i-কে কেবলমাত্র T-এর অপেক্ষক বলিতে পারি। সমোষ্ণ সংনমনে

তরল উহার পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের সঙ্গে খুব সামান্যই তাপ বিনিময় করিয়া থাকে—পক্ষান্তরে চাপের তারতম্য খুব বেশী না হইলে আয়তন পরিবর্তনের জন্য কার্য একটি অণুরাশি মাত্র। প্রথম সূত্র হইতে ঐ কারণে বলা যায় যে, সমোষ্ণ সংনমনে আন্তর-শক্তির পরিবর্তন খুবই সামান্য—অর্থাৎ $\partial u_i/\partial P = 0$। এবং σ_i-এর ক্ষেত্রে,

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial P} = \frac{\partial s_i}{\partial P} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u_i}{\partial P} + P\frac{\partial v_i}{\partial P}\right) = 0$$

লঘু দ্রবণের অভিসারক চাপ এক বা দুই অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার মাত্র—অনেক ক্ষেত্রেই এক অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ারের চেয়েও কম; আর বাষ্পচাপের অবনমন পারদের কয়েক সে.মি. মাত্র। সুতরাং লঘু দ্রবণের এই সকল ধর্মকে ব্যাখ্যা করিবার সময় খুব ন্যায়সঙ্গত কারণেই, আমরা দ্রবণের আন্তর-শক্তি, আয়তন ও এনট্রপিকে কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক হিসাবে লিখিতে পারি। অর্থাৎ—

$$U = \sum_{i=0}^{r} N_i u_i(T) \quad \cdots \quad (10{\cdot}71a)$$

$$V = \sum_{i=0}^{r} N_i v_i(T) \quad \cdots \quad (10{\cdot}71b)$$

এবং $$S = \sum_{i=0}^{r} N_i \sigma_i(T) - R\sum_{i=1}^{r} N_i \ln\frac{N_i}{N_0} \quad \cdots \quad (10{\cdot}71c)$$

লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে মুক্ত শক্তি ও গিব্‌স অপেক্ষক

$$\begin{aligned} F = U - TS &= \sum_{i=0}^{r} N_i\,[u_i(T) - T\sigma_i(T)] \\ &\quad + RT\sum_{i=1}^{r} N_i \ln.\frac{N_i}{N_0} \\ &= \sum_{i=0}^{r} N_i f_i(T) + RT\sum_{i=1}^{r} N_i \ln.\frac{N_i}{N_0} \end{aligned} \quad \cdots \quad (10{\cdot}71d)$$

এখানে, $f_i(T) = u_i(T) - T\sigma_i(T)$

এবং
$$\begin{aligned} G &= U + PV - TS \\ &= \sum_{i=0}^{r} N_i\,[u_i(T) + Pv_i(T) - T\sigma_i(T)] \\ &\quad + RT\sum_{i=1}^{r} N_i \ln.\frac{N_i}{N_0} \end{aligned}$$

$$=\sum_{i=0}^{r} N_i [f_i(T)+Pv_i(T)]$$

$$+RT\sum_{i=1}^{r} N_i \ln.\frac{N_i}{N_0} \qquad \cdots \qquad (10{\cdot}71e)$$

(I) **লঘু দ্রবণে অভিসারক চাপ**—সমীকরণ (8·10)-এ আমরা দেখিয়াছি যে, সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সময় তন্ত্র যে কার্য করে তাহা মুক্ত শক্তি যে পরিমাণে হ্রাস পায় তাহার সমান—অথবা, অন্যভাবে বলা যায় যে, মুক্ত শক্তির বিনিময়ে উৎক্রমনীয় সমোষ্ণ কার্য সম্পন্ন হয়—

অর্থাৎ ; $\quad -\Delta F_T=\Delta W_R$

তাপগতিতত্ত্বের এই সিদ্ধান্তটিকে কাজে লাগাইয়া আমরা নির্দিষ্ট উষ্ণতা ও গাঢ়ত্বে অভিসারক চাপ হিসাব করিতে পারিব।

মনে করি, একটি প্রকোষ্ঠকে অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীর সাহায্যে দুইটি অংশে বিভক্ত করা হইয়াছে। ঝিল্লীর বাম পার্শ্ব দ্রবণে এবং উহার ডান পার্শ্ব দ্রাবকে পূর্ণ করা হইল। দ্রবণটিতে দ্রাবকের N_0 গ্রাম-অণু ও সেই সঙ্গে প্রথম দ্রাবের N_1 গ্রাম-অণু, দ্বিতীয় দ্রাবের N_2 গ্রাম-অণু, ··· এবং r-তম দ্রাবের N_r গ্রাম-অণু বর্তমান। পক্ষান্তরে অনুমান করা যাক যে, ঝিল্লীর ডান পার্শ্বে দ্রাবকের N_0' গ্রাম-অণু রহিয়াছে। সাম্যাবস্থায় ঝিল্লীর উপর দ্রবনের চাপ দ্রাবকের চাপের চেয়ে বেশী। দুই পার্শ্বে চাপের পার্থক্য এই উষ্ণতা ও গাঢ়ত্বে দ্রবণের অভিসারক চাপ। অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীটিকে ডান দিকে সামান্য সরানো হইল। ইহার ফলে ঝিল্লীর বাম পার্শ্বের আয়তন বৃদ্ধি পায়, এবং ডান পার্শ্বের আয়তন হ্রাস পাইয়া থাকে। আয়তন-পরিবর্তন dV হইলে প্রয়োজনীয় কার্য $\delta W=P_{osm}dV$।

ঝিল্লীটিকে সরাইবার পূর্বে উহার দুই পার্শ্বের আয়তন

বাম পার্শ্বে : $\quad V=N_0v_0+N_1v_1+\cdots+N_rv_r$

ডান পার্শ্বে : $\quad V'=N'_0v_0$

এক্ষণে মনে করা যাক যে, অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীটিকে সরাইবার ফলে দ্রবণ অংশে দ্রাবকের পরিমাণ vdN_0 গ্রাম-অণু বৃদ্ধি পাইয়াছে। সুতরাং দ্রবণ ও দ্রাবকের

আয়তনের পরিবর্তন হইবে $v_0 dN_0$ এবং $-v_0 dN_0$ এবং এইজন্য প্রয়োজনীয় কার্য

$$\delta W = P_{osm} dV = P_{osm} v_0 dN_0$$

ঝিল্লীটিকে সরাইবার পূর্বে বাম পার্শ্বে দ্রবণের মুক্ত শক্তি,

$$F_1 = N_0 f_0 + N_1 f_1 + \cdots + N_r f_r$$
$$+ RT\left[N_1 \ln.\frac{N_1}{N_0} + N_2 \ln.\frac{N_2}{N_0} + \cdots + N_r \ln.\frac{N_r}{N_0}\right]$$

$N_1 = N_2 = \cdots = N_r = 0$ ধরিলে N_0 গ্রাম-অণু বিশুদ্ধ দ্রাবকের মুক্ত শক্তি হইবে $N_0 f_0$। সাম্যাবস্থায় অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীর ডান পার্শ্বে বিশুদ্ধ দ্রাবকের N_0' গ্রাম-অণু রহিয়াছে এবং ইহার মুক্ত শক্তি

$$F_2 = N_0' f_0$$

সুতরাং ঝিল্লীটিকে সরাইবার পূর্বে মোট মুক্ত শক্তি

$$F = (N_0 + N_0') f_0 + N_1 f_1 + \cdots + N_r f_r$$
$$+ RT\left[N_1 \ln.\frac{N_1}{N_0} + N_2 \ln.\frac{N_2}{N_0} + \cdots + N_r \ln.\frac{N_r}{N_0}\right] \quad \cdots \quad (10{\cdot}72)$$

ঝিল্লীটির স্থানচ্যুতির ফলে দ্রবণ ও দ্রাবক অংশে বিশুদ্ধ দ্রাবকের গ্রাম-অণু সংখ্যা যথাক্রমে dN_0 ও $dN'_0 = -dN_0$ বৃদ্ধি পাইবে। বস্তুতঃ দ্রাবকের dN_0 গ্রাম-অণু দ্রবণে প্রবেশ করে, সেই কারণে dN_0 ধনাত্মক ও dN'_0 ঋণাত্মক রাশি। মুক্ত শক্তির মোট পরিবর্তন

$$dF = \frac{\partial F}{\partial N_0} dN_0 + \frac{\partial F}{\partial N'} dN'$$
$$= \frac{\partial F}{\partial N_0} dN_0 - \frac{\partial F}{\partial N_0'} dN_0$$
$$= \left[f_0 - \frac{RT}{N_0}\sum_{i=1}^{r} N_i\right] dN_0 - f_0 dN_0$$
$$= -\frac{RT}{N_0}\left(\sum_{i=1}^{r} N_i\right) dN_0 \quad \cdots \quad (10{\cdot}73)$$

বিশুদ্ধ দ্রাবকের একটি অংশ দ্রবণে প্রবেশ করায় মোটের উপর মুক্ত শক্তি হ্রাস

পাইবে এবং এই কারণেই সমীকরণ (10·73)-এ ঋণাত্মক চিহ্নটি আসিতেছে। পূর্ব সিদ্ধান্ত অনুসারে এই জন্য সম্পাদিত কার্য

$$P_{osm}v_0 dN_0 = \frac{RT}{N_0}\left(\sum_{i=1}^{r} N_i\right) dN_0$$

অথবা $$P_{osm}v_0 N_0 = RT\sum_{i=1}^{r} N_i$$

লঘু দ্রবণের মোট আয়তন V এবং উহাতে বিশুদ্ধ দ্রাবকের আয়তন $N_0 v_0$-এর মধ্যে পার্থক্য খুবই কম—অর্থাৎ $N_0 v_0 \approx V$

$$\therefore \quad P_{osm}V = RT[N_1 + N_2 + \cdots + N_r]$$

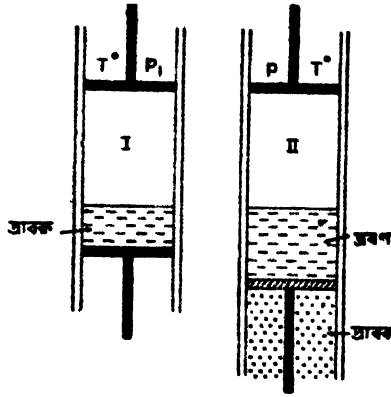
অথবা $$P_{osm} = RT\left[\frac{N_1}{V} + \frac{N_2}{V} + \cdots + \frac{N_r}{V}\right]$$

$$= RT[C_1 + C_2 + \cdots + C_r] \quad \cdots \quad (10·77)$$

এই সমীকরণটি আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণের অনুরূপ। এই কারণে বলা যায় যে, লঘু দ্রবণের অভিসারক চাপ হইবে একই উষ্ণতায় একই আয়তনে আদর্শ গ্যাসের সম-সংখ্যক গ্রাম-অণু থাকিলে যে চাপ হইত তাহার সমান।

(II) **বাষ্পচাপের অবনমন**—পরীক্ষা হইতে দেখা যায় যে, দ্রবণের বাষ্পচাপ একই উষ্ণতায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম। লা-শাটেলীয়ারের নীতির সাহায্যে আমরা এই ঘটনাটিকে খুব সহজেই ব্যাখ্যা করিতে পারি। মনে করি, কোন আবদ্ধ পাত্রে দ্রাবক উহার বাষ্পের সহিত সাম্যে আছে। এক্ষণে ঐ দ্রাবকে কোন অনুদ্বায়ী দ্রাব দ্রবীভূত হইলে দ্রবণের গাঢ়ত্ব বাড়িয়া যায়। লা-শাটেলীয়ারের নীতি অনুযায়ী দ্রবণটি এমনভাবে পরিবর্তিত হইবে যাহার ফলে উহা মূল পরিবর্তনকে প্রতিরোধ করিতে পারে —অর্থাৎ চেষ্টা হইবে যাহাতে দ্রবণের গাঢ়ত্ব কমিয়া যায়। একমাত্র দ্রবণের উপরের বাষ্প ঘনীভূত হইয়া তরলে রূপান্তরিত হইলে তবেই ইহা সম্ভব হয়। এই কারণে বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা দ্রবণের বাষ্পচাপ কিছুটা কম হইতে বাধ্য। এক্ষণে প্রশ্ন হইতেছে বাষ্পচাপের অবনমন ও দ্রবণের গাঢ়ত্বের মধ্যে সম্পর্ক কি?

এই গুরুত্বপূর্ণ প্রশ্নটির সমাধানে একটি কাল্পনিক সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় চক্র চিন্তা করা যাইতে পারে। মনে করি, I ও II চিহ্নিত স্তম্ভক-দুইটিতে

[চিত্র 10·7] যথাক্রমে দ্রাবক ও ঐ দ্রাবকে কোন অনুযায়ী দ্রাবের দ্রবণকে রাখা হইয়াছে।

চিত্র 10·7

ধরা যাক, দ্রাবকের বাষ্পচাপ P_1 এবং ঐ অবস্থায় দ্রাবক উহার বাষ্পের সহিত সাম্যে আছে। দ্বিতীয় পাত্রের উপরের অংশে দ্রবণের বাষ্পচাপ P ঐ পাত্রের নীচের দিকে একটি অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীর সাহায্যে দ্রবণকে বিশুদ্ধ দ্রাবক হইতে পৃথক্ করিয়া রাখা হইয়াছে। দ্বিতীয় পাত্রে উপরের অংশে দ্রবণ ও উহার বাষ্প এবং নিচের দিকে দ্রবণ ও দ্রাবক সাম্যে আছে। মনে করি, দ্রাবক ও দ্রবণ দুইয়েরই উষ্ণতা T এবং স্তম্ভক-দুইটিতে দ্রবণ ও দ্রাবকের উপরিস্থিত বাষ্প একটি করিয়া পিস্টন দ্বারা আটকানো। পিস্টন-দুইটি স্তম্ভকের মধ্যে চলাফেরা করিবার সময় ঘর্ষণ বল সৃষ্টি করিবে না। অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীটিকে উপরের দিকে ঠেলিয়া তুলিয়া দ্রবণ হইতে দ্রাবকের একটি অংশ বাহির করিয়া দেওয়া যাইতে পারে।

নিম্নবর্ণিত সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় চক্রে এক গ্রাম-অণু পরিমাণ দ্রাবককে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা গেল—

1. প্রথম পাত্রে এক গ্রাম-অণু পরিমাণ দ্রাবক বাষ্পীভূত হইল। T°K উষ্ণতায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ P_1 এবং ঐ অবস্থায় দ্রাবক বাষ্পের আণব আয়তন V_1। বাষ্পীভবনের জন্য সম্পাদিত কার্য

$$W_1 = P_1V_1 = RT$$

দ্রাবকের আয়তন বৃদ্ধির সময় উহা নিজেই কার্য করে, এবং এই কারণে W_1 একটি ধনাত্মক রাশি। বাষ্পকে আদর্শ গ্যাস অনুমান করা হইতেছে।

2. ঐ এক গ্রাম-অণু বাষ্পকে পৃথক্ করিবার পর উহার চাপ সমোষ্ণ উৎক্রমনীয় প্রসারণে P-তে [দ্রবণের বাষ্পচাপ] নামিয়া আসিল। প্রয়োজনীয় কার্য—

$$W_2 = \int_{P_1}^{P} P dV = RT \ln \frac{P_1}{P}$$

এই পর্যায়েও বাষ্প কার্য করিবে এবং সেই কারণেই W_2 ধনাত্মক রাশি।

3. অতঃপর ঐ বাষ্পকে দ্বিতীয় পাত্রে লইয়া গিয়া স্থির চাপে ঘনীভূত করা হইবে। এইভাবে দ্রবণে দ্রাবকের পরিমাণ বৃদ্ধি করিতে প্রয়োজনীয় কার্য—

$$W_3 = -PV = -RT$$

4. দ্রাবককে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনিতে অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীটিকে প্রথমে নিচের দিকে নামানো হইবে। দ্রবণ হইতে এক গ্রাম-অণু পরিমাণ দ্রাবক অর্ধ-প্রবেশ্য ঝিল্লীটিকে অতিক্রম করিয়া উহার অপর পার্শ্বে দ্রাবকের মধ্যে প্রবেশ করিবার পর ঝিল্লীটিকে আর সরানো হইবে না। এজন্য কার্য—

$$W_4 = -P_{osm}V$$

P_{osm} অভিসারক চাপ এবং V দ্রাবকের আণব-আয়তন। দ্বিতীয় পাত্র হইতে দ্রাবক প্রথম পাত্রে আনিয়া ফেলিলে চক্রটি সম্পূর্ণ হয়।

বিভিন্ন পরিবর্তনের পর দ্রাবককে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনা হইয়াছে এবং সেইজন্য $\Delta U = 0$, এবং $\Delta S = 0$। বর্ণিত চক্রটি একটি উৎক্রমনীয় চক্র, সেই কারণে—

$$\Delta W = T\Delta S - \Delta U = 0 \qquad \cdots \quad (10\cdot75)$$

অর্থাৎ, এই চক্রে মোট কার্য $= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = 0$

$$\text{বা,}\quad RT + RT \ln \frac{P_1}{P} - RT - P_{osm}V = 0$$

$$\therefore \quad \ln \frac{P_1}{P} = \frac{P_{osm}V}{RT} = \frac{MP_{osm}}{\rho RT} \qquad \cdots \quad (10\cdot76)$$

M দ্রাবকের আণব ভর এবং ρ দ্রাবকের ঘনত্ব। লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে ρ-কে দ্রবণেরও ঘনত্ব বলা যায়। বাস্তবে P_1এর তুলনায় $(P_1 - P)$ খুবই কম এবং সেই কারণে—

$$\ln\frac{P_1}{P} = -\ln\frac{P}{P_1} = -\ln\left(1-\frac{P_1-P}{P_1}\right) \simeq \frac{P_1-P}{P_1}$$

অতএব $$\frac{P_1-P}{P_1} = \frac{\Delta P}{P_1} = \frac{MP_{osm}}{\rho RT} \quad \cdots \quad (10\cdot77)$$

আলোচনার সুবিধার জন্য দ্রবণে আমরা একটি মাত্র দ্রাবের উপস্থিতি কল্পনা করিব। দ্রাবক ও দ্রাবের পরিমাণ গ্রাম-অণুর হিসাবে লিখিলে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন সহজে হিসাব করা সম্ভব হইবে। মনে করি, দ্রাবকের V' আয়তনে দ্রাবের N_1 গ্রাম-অণু দ্রবীভূত হইয়াছে। দ্রবণের অভিসারক চাপ হইবে,

$$P_{osm} = CRT = \frac{N_1}{V'}RT \qquad [\text{ সমীকরণ } (10\cdot74)\ ]$$

$$\therefore \quad \frac{\Delta P}{P_1} = \frac{N_1 M}{V'\rho} = \frac{N_1}{N_0} \quad \cdots \quad (10\cdot78)$$

দ্রবণে দ্রাবকের N_0 গ্রাম-অণু উপস্থিত। লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন কেবলমাত্র দ্রাবের আণব-ভগ্নাংশের (mole-fraction) সমানুপাতিক—দ্রাবের প্রকৃতি অথবা দ্রবণের উষ্ণতার উপর ইহা নির্ভর করিবে না। ইহাই বাষ্পচাপের অবনমন সম্পর্কে রাউল্টের সূত্র।

(III) **স্ফুটনাঙ্কের পরিবর্তন**—তরলের উপর চাপ পরিবর্তন করিলে উহার স্ফুটনাঙ্কের পরিবর্তন হয়। যে উষ্ণতায় সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ তরলের উপরিস্থিত চাপের সমান সেই উষ্ণতায় তরল ফুটিতে থাকে। আমরা দেখিয়াছি, একই উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপের চেয়ে কম। দ্রাবক ও দ্রবণের বাষ্পচাপ সমান হইতে গেলে দ্রবণের উষ্ণতা দ্রাবকের উষ্ণতা অপেক্ষা বেশী হইবে। সমীকরণ (10·78) হইতে দেখা যাইতেছে যে, দ্রবণের বাষ্পচাপের অবনমন দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করিয়া থাকে। সুতরাং দ্রাবক ও দ্রবণের স্ফুটনাঙ্কের পার্থক্য দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করিবে।

ক্রান্তিক উষ্ণতার (critical temperature) অনেক নিচে তরলের আয়তন একই ভরের বাষ্পের আয়তনের তুলনায় খুবই কম। এই অবস্থায় ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণকে লেখা যায়—

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{L}{Tv} \qquad [\ v = 1 \text{ গ্রাম বাষ্পের আয়তন।}]$$

অথবা $$\frac{dP}{dT}=\frac{ML}{TV}=\frac{\wedge}{TV} \quad \cdots \quad (10.80)$$

V হইতেছে বাষ্পের আণব-আয়তন (molar volume) এবং $\wedge$ হয় আণব লীন তাপ। ক্রান্তিক উষ্ণতার অনেক নিচে বাষ্পচাপ খুবই কম এবং এই সময়ে বাষ্পকে মোটামুটিভাবে আদর্শ গ্যাস চিন্তা করা চলে।

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\wedge P}{RT^2}$$

অথবা $$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT}=\frac{\wedge}{RT^2} \text{ বা, } \frac{d}{dT}(\ln P)=\frac{\wedge}{RT^2} \quad \cdots \quad (10.81)$$

মনে করি, দ্রাবক ও দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক T ও T_1 $[T_1 > T]$—এবং ঐ দুই উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ যথাক্রমে P ও P_1। সমাকলের সাহায্যে—

$$\int_P^{P_1} d(\ln P)=\int_T^{T_1}\frac{\wedge}{RT^2}dT$$

T ও T_1-এর পার্থক্য খুব বেশী নয় সেজন্য এই সময়ে $\wedge$ স্থির থাকে অনুমান করা যাইতে পারে।

সুতরাং $$\ln\frac{P_1}{P}=\frac{\wedge}{R}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right]=\frac{\wedge}{R}\frac{T_1-T}{TT_1}$$

অথবা $$\ln\frac{P_1}{P}\simeq\frac{\wedge}{R}\frac{\Delta T}{T^2} \quad \cdots \quad (10.82)$$

কিন্তু $$\ln\frac{P_1}{P}=\frac{\Delta P}{P_1}=\frac{N_1}{N_0} \quad \cdots \quad (10.83)$$

সমীকরণ (10.82) ও (10.83)-কে একত্র করিয়া দ্রবণের গাঢ়ত্বের সঙ্গে স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধির সম্পর্ক পাওয়া যাইবে—

$$\frac{\wedge}{R}\frac{\Delta T}{T^2}=\frac{N_1}{N_0}$$

অথবা $$\Delta T=\frac{RT^2}{\wedge}\frac{N_1}{N_0}\simeq\frac{RT^2}{\wedge}\frac{N_1}{N_1+N_0} \quad \cdots \quad (10.84)$$

দ্রাবকের প্রকৃতি ও দ্রাবের আণব ভগ্নাংশের উপর স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন নির্ভর করিবে—দ্রাবের প্রকৃতির উপর স্ফুটনাঙ্ক পরিবর্তন নির্ভরশীল নয়। একই দ্রাবকে বিভিন্ন দ্রাবের আণব ভগ্নাংশ একই হইলে স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে একই হইবে।

প্রশ্নমালা

1. ক্ল্যাপেরন-এর সমীকরণটিকে প্রমাণ কর।

প্রমাণ চাপে বেঞ্জিনের স্ফুটনাঙ্ক 80°C ; এবং বাষ্পীভবনের লীন তাপ 380 Joules ; স্ফুটনাঙ্কে বেঞ্জিন বাষ্পের ঘনত্ব ·4 gm/cc. এবং তরল অবস্থার উহার ঘনত্ব ·9 gm/cc.। 80 cm পারদ-চাপে বেঞ্জিনের স্ফুটনাঙ্ক কি হইবে ?

2. চাপের তারতম্যের দরুন গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্কের পরিবর্তন হিসাব কর।

প্রমাণ চাপে ন্যাপ্‌থালিনের গলনাঙ্ক 80°C, উহার গলনের লীন তাপ 35·5 cal/gm এবং ঐ অবস্থায় কঠিন ও তরল দশায় উহার আপেক্ষিক গুরুত্ব যথাক্রমে 1·145 ও ·981। এক অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার চাপ পরিবর্তনে গলনাঙ্কের কি পরিবর্তন হইবে ?

3. (*a*) প্রমাণ কর যে, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s$

এবং ঐ সমীকরণের সাহায্যে দেখাও যে,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{sat} = \frac{L}{T(v_f - v_i)}$$

(*b*) প্রমাণ কর যে,

$$\frac{dL}{dT} = \frac{L}{T} + (c_{s2} - c_{s1})$$

c_{s1} ও c_{s2} যথাক্রমে প্রথম ও দ্বিতীয় দশায় সম্পৃক্ত অবস্থায় আপেক্ষিক তাপ। সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পের (saturated steam) আপেক্ষিক তাপ ঋণাত্মক রাশি—ইহা কিভাবে ব্যাখ্যা করিবে ?

8. প্রমাণ কর যে,

$$\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} = c_2 - c_1$$

পরের পৃষ্ঠার দেওয়া উপাত্তসমূহ হইতে সম্পৃক্ত জলীয় বাষ্পের আপেক্ষিক তাপ (specific heat of saturated steam) হিসাব কর।

বাষ্পীভবনের লীন তাপ = 539·3 cal

জলের স্ফুটনাঙ্ক = 100°C

$$\frac{dL}{dT} = -\cdot 640 \text{ cal/°C}$$

100°C উষ্ণতায় জলের আপেক্ষিক তাপ = 1·01

5. নিম্নলিখিত উপাত্তসমূহ হইতে জলের বাষ্পীভবনের লীন তাপ হিসাব কর :

100°C উষ্ণতায় জলের আপেক্ষিক আয়তন = 1 cc.

100°C উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের আপেক্ষিক আয়তন = 1674 cc.

99°C উষ্ণতায় সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ = 73·22 cm. of Hg.

101°C উষ্ণতায় সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ = 78·76 cm. of Hg.

1 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার = $1\cdot013 \times {}^{6}$ dynes/cm^{2}.

6. নিম্নলিখিত উপাত্ত হইতে ইথাইল-ইথার বাষ্পের আপেক্ষিক আয়তন হিসাব কর :

প্রমাণ চাপে ইথাইল ইথারের স্ফুটনাঙ্ক = 34·6°C

বাষ্পীভবনের লীন তাপ = 86 cal/gm

তরল অবস্থায় ইথারের ঘনত্ব = ·71 gm/cc

এবং $$\frac{dP}{dT} = 27 \text{ mm. Hg/°C}$$

7. 0°C উষ্ণতায় জল সাপেক্ষে বরফের ঘনত্ব $\frac{10}{11}$ এবং উহার গলনের লীন তাপ 80 cal। 1 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার চাপ বৃদ্ধির ফলে উহার গলনাঙ্কের কি পরিবর্তন হইবে ?

8. সালফারের গলনাঙ্ক = 115°C ; গলন লীন তাপ 9·3 cal/gm, গলনাঙ্কে 1 gm. তরল সালফারের আয়তন = ·513 cc ; চাপ-পরিবর্তনে গলনাঙ্ক পরিবর্তনের হার = ·025°C/atmosphere। কঠিন অবস্থায় সালফারের আপেক্ষিক গুরুত্ব কত ? এক অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ারকে 10^{6}dynes/cm^{2} ধরিয়া লও।

9. গলনের পর কোন একটি কঠিন বস্তুর আয়তন 1/6 অংশ হ্রাস পায়। উহার গলন লীন তাপ 40 cal/gm ; এবং প্রমাণ চাপে উহার গলনাঙ্ক 27°C। কঠিন অবস্থায় উহার ঘনত্ব 1·2 gm/cc ; 1 অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার চাপ বৃদ্ধিতে গলনাঙ্কের কি পরিবর্তন হইবে ?

10. দশা নীতি কাহাকে বলে ? দশা নীতি প্রমাণ কর এবং ইহার তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর। H_2O-এর জন্য দশা নীতির যথার্থতা বুঝাইয়া দাও।

11. দশা চিত্রের সাহায্যে H_2O-তন্ত্রের সাম্যাবস্থার বর্ণনা দাও। ত্রৈধবিন্দু বলিতে কি বুঝ ? চন্দ্র-পৃষ্ঠে বরফকে তাপ দিলে উহার যে পরিবর্তন হইবে ঐ চিত্রের সাহায্যে তাহা ব্যাখ্যা কর।

12. এক অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার চাপ-পরিবর্তনে বরফের গলনাঙ্কের তারতম্য ·0072°C। 0°C-এ জলের সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ 4·60 mm. Hg এবং 1°C-এ সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ 4·94 mm. Hg.। ত্রৈধবিন্দুতে চাপ ও উষ্ণতা কি হইবে ?

13. রাসায়নিক সাম্য বলিতে কি বুঝ ? সক্রিয় ভর কাহাকে বলে ? ভর-ক্রিয়ার সূত্রটি প্রমাণ কর। চাপ ও উষ্ণতা পরিবর্তনে সাম্যাবস্থা কিভাবে পরিবর্তিত হইবে তাহা বিশদভাবে আলোচনা কর।

14. ভর-ক্রিয়ার সূত্রটি লিখ এবং উহাকে ব্যাখ্যা কর। সূত্রটিকে প্রমাণ কর। লা-শাটেলীয়রের নীতি উল্লেখ কর এবং এই নীতির প্রয়োগ দেখাও।

15. অভিসারক চাপ বলিতে কি বুঝ ? উহা কিভাবে মাপা যায় ? লঘু দ্রবণের অভিসারক চাপ হিসাব কর।

একাদশ পরিচ্ছেদ

এঞ্জিন ও হিমায়ক (Engine and Refrigerator)

11·1. তাপ-এঞ্জিন (Heat engine) :

তাপশক্তিকে যান্ত্রিক শক্তিতে রূপান্তরিত করিবার জন্য তাপ-এঞ্জিন ব্যবহৃত হয়। সাধারণভাবে তাপ-এঞ্জিনে নিম্নলিখিত অংশগুলি থাকিবে—

(*a*) যথেষ্ট তাপগ্রাহিতা-সম্পন্ন একটি তাপীয় উৎস—এই অংশ হইতে তাপ গ্রহণ করা হইবে। ইহাকে তাপ-প্রদায়ক বা উৎস (source) বলা হয়।

(*b*) অপেক্ষাকৃত কম উষ্ণতার অন্য একটি তাপীয় উৎস। এই অংশকে খাদ বা তাপ গ্রাহক (sink) বলে। গৃহীত তাপশক্তির যে অংশ কার্যে রূপান্তরিত হইবে না তাহা এই খাদে বর্জন করা হইবে।

(*c*) কার্যকরী বস্তু (working substance)—ইহা উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিবে এবং তাহারই সাহায্যে কার্য সম্পাদিত হইবে।

এঞ্জিন চলা কালে কার্যকরী বস্তু একটি নির্দিষ্ট চক্রে বারংবার আবর্তিত হইতে থাকিবে এবং প্রত্যেকটি আবর্তনে উহা কিছু পরিমাণ কার্য (external work) করিবে। তাপ-এঞ্জিনগুলিকে প্রধানতঃ দুইটি শ্রেণীতে ভাগ করা যায়—

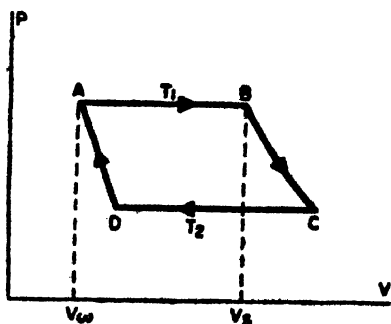
1. **বহির্দহন এঞ্জিন** (external combustion engine)—এই ধরনের এঞ্জিনে তাপীয় উৎস বা তাপ-বয়লার মূল এঞ্জিনের বাহিরে থাকে এবং দহন কার্য এঞ্জিনের বাহিরে হয়। স্টীম এঞ্জিন বা বাষ্পীয় এঞ্জিন এই শ্রেণীভুক্ত। মূল এঞ্জিনের বাহিরে কয়লার আগুনে জল ফুটাইয়া বাষ্প তৈয়ারী করা হয় এবং উহারই সাহায্যে এঞ্জিন কার্য করে।

2. **অন্তর্দহন এঞ্জিন** (internal combustion engine)—কতকগুলি ক্ষেত্রে মূল এঞ্জিনের ভিতরে দহন কার্য অনুষ্ঠিত হয় এবং ইহাদের অন্তর্দহন এঞ্জিন বলে। পেট্রল এঞ্জিন, ডিজেল এঞ্জিন প্রভৃতি এই শ্রেণীতে পড়ে। পেট্রল, ডিজেল ইত্যাদি জ্বালানি দহন করিয়া যে তাপশক্তি উৎপন্ন হয় তাহারই বিনিময়ে কার্য সম্পাদিত হইয়া থাকে।

তাপ-এঞ্জিনের কার্যকরী বস্তু হিসাবে সহজলভ্য হইতেছে বায়ু ও জল। কোন এঞ্জিন উহার একটি আবর্তনে কি পরিমাণ কাজ করিতে পারে তাহা নির্ভর করে কার্যকরী বস্তু উৎস হইতে কি পরিমাণে তাপ সংগ্রহ করিবে তাহার উপর। বায়ুর আপেক্ষিক তাপ খুব কম হওয়ার দরুন ইহাকে তাপ-সংগ্রাহক হিসাবে ব্যবহার করিতে গেলে এঞ্জিনের আকার অযথা খুব বড় হইবে। ইহা কোনক্রমেই বাঞ্ছনীয় নয়। অন্যথায় বায়ুকে খুব বেশী উত্তপ্ত করা প্রয়োজন। অন্তর্দহন এঞ্জিনে ইহা সম্ভব হয়। জলীয় বাষ্পের ক্ষেত্রে লীন তাপ খুব বেশী হওয়ায় এঞ্জিনের আকার অযথা বৃদ্ধি না করিয়াও কার্যকরী তন্ত্র হিসাবে জল ব্যবহার করা যাইতে পারে।

11·2. বাষ্পীয় এঞ্জিন বা স্টীম এঞ্জিন (Steam engine) :

বাষ্পীয় এঞ্জিনে কয়লা পোড়াইয়া যে তাপশক্তি পাওয়া যায় তাহার সাহায্যে জলকে বাষ্পে পরিণত করা হয় এবং ইহার সাহায্যে এঞ্জিন চালনা করিয়া যান্ত্রিক শক্তি পাওয়া যায়। যে-কোন এঞ্জিনের জন্য এমন একটি কার্যপদ্ধতি স্থির করা দরকার যাহাতে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা (efficiency) সর্বাধিক হইতে পারে। বাষ্পীয় এঞ্জিনের প্রকৃত কার্যপদ্ধতি আলোচনা করিবার পূর্বে এই আদর্শ কার্যপদ্ধতি গ্রহণের পথে অন্তরায় কি, তাহা জানা দরকার।

দ্বিতীয় সূত্র হইতে দেখিয়াছি যে, কার্নো চক্রে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা সর্বাপেক্ষা বেশী। সেই কারণে আমরা প্রথমেই জল ও জলীয় বাষ্পের মিশ্রণকে কার্যকরী বস্তু হিসাবে ব্যবহার করিয়া কার্নো চক্রের আলোচনা করিব।

চিত্র 11·1

(a) মনে করি T_1 উষ্ণতায় নির্দিষ্ট পরিমাণ জলের আয়তন V_ω। সূচক চিত্রে (চিত্র 11·1) A বিন্দুতে ঐ অবস্থা দেখানো হইয়াছে। স্থির

চাপ ও উষ্ণতায় বাষ্পীভবন AB সমোষ্ণ লেখ দ্বারা সূচিত হইয়াছে। ঐ চাপ ও উষ্ণতায় বাষ্পের আয়তন V_2।

(*b*) BC লেখ বাষ্পের রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণ নির্দেশ করে, ঐ সময়ে চাপ ও উষ্ণতা হ্রাস পায়।

(*c*) স্থির চাপ ও উষ্ণতায় বাষ্প আংশিকভাবে ঘনীভূত হয়। এই সমোষ্ণ পরিবর্তন CD লেখ দ্বারা নির্দেশ করা হইয়াছে। এই সময়ে বাষ্পের উষ্ণতা T_2 [$T_2 < T_1$]।

(*d*) রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রক্রিয়ায় DA লেখ বরাবর অবশিষ্ট বাষ্পকে ঘনীভূত করিয়া কার্যকরী তন্ত্রকে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরাইয়া আনিলে কার্নো চক্রটি সম্পূর্ণ হয়।

এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা (efficiency) $\eta = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$

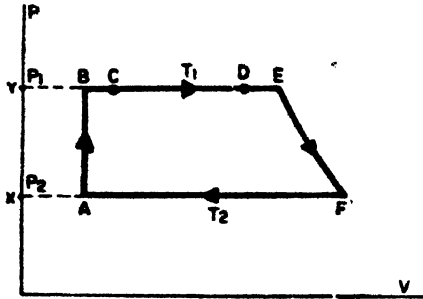
$T_1 = 373°K$ এবং $T_2 = 300°K$ ধরিলে $\eta = 20\%$ (প্রায়)।

কার্নো চক্রে বাষ্পীয় এঞ্জিন চালনার অসুবিধা—(i) প্রথমতঃ প্রতিটি আবর্তনে বাষ্পকে পর্যায়ক্রমে উত্তপ্ত ও শীতল করা প্রয়োজন, এঞ্জিনের যে প্রকোষ্ঠে বাষ্পের প্রসারণ ও সংনমন হয়, তাহার তাপগ্রাহিতা খুব বেশী। প্রতিটি আবর্তনে প্রকোষ্ঠটিকে প্রথমে উত্তপ্ত ও পরে শীতল করিতে গেলে প্রভূত পরিমাণে তাপশক্তির অপচয় হইবে। এই তাপশক্তিকে কোনক্রমেই কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব নয়। বাষ্প তৈয়ারী করিতে এবং ঐ বাষ্পকে ঘনীভূত করার জন্য পৃথক্ বন্দোবস্ত করিয়া এই অসুবিধা দূর করা হইয়াছে। বাষ্পীয় এঞ্জিনের এই দুইটি পৃথক্ অংশকে 'বয়লার' (boiler) ও শীতক (condenser) বলা হয়।

(ii) কার্যক্ষেত্রে ঘনীভবন খুব দ্রুত হওয়ার দরুন সমস্ত বাষ্পই CD অংশে ঘনীভূত হয়, ফলে DA অংশে ঘনীভবনের জন্য কোন বাষ্পই অবশিষ্ট থাকে না।

দ্বিতীয় অসুবিধাটি দূর করা সম্ভব না হওয়ায় কার্নো চক্রে বাষ্পীয় এঞ্জিন চালনা করা যাইবে না। বাস্তবে বাষ্পীয় এঞ্জিন র‍্যাঙ্কিন চক্রে কার্য করিয়া থাকে। পরবর্তী অনুচ্ছেদে এই সম্পর্কে মোটামুটিভাবে আলোচনা করা হইল।

11·3. র‍্যাঙ্কিন চক্র (Rankine cycle) :

র‍্যাঙ্কিন চক্রের মূল উদ্দেশ্য হইতেছে জলীয় বাষ্পকে লইয়া কার্নো চক্র অনুসরণের অসুবিধাগুলি দূর করা এবং ঐ চক্রকে যতদূর সম্ভব অনুসরণ করা। এই ব্যবস্থার এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা আদর্শ এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার খুব কাছাকাছি হইবে। র‍্যাঙ্কিন চক্রে কার্যকরী তন্ত্রের সমস্ত পরিবর্তনই

চিত্র 11·2

উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হয়। সূচনায় কার্যকরী তন্ত্রের অবস্থা সূচক চিত্রে (চিত্র 11·2) A বিন্দু দ্বারা নির্দেশ করা হইয়াছে। প্রারম্ভিক অবস্থায় জলের উষ্ণতা T_2 এবং চাপ P_2। পর্যায়ক্রমে যে সকল বিভিন্ন পরিবর্তনের পর চক্রটি সম্পূর্ণ হইবে তাহা হইতেছে—

(*i*) প্রথমেই রুদ্ধতাপীয় ব্যবস্থায় জলের উপর চাপ বৃদ্ধি করা হইবে—অন্তিম চাপ বয়লারের অভ্যন্তরে চাপের সমান। এই সময়ে পাম্পের সাহায্যে শীতক হইতে জল বয়লারের অভ্যন্তরে প্রবেশ করানো হয়। সূচক চিত্রে এই পরিবর্তন AB লেখ দ্বারা নির্দিষ্ট হইয়াছে। সংনমনে জলের উষ্ণতা সামান্য বৃদ্ধি পায়।

(*ii*) বয়লারে প্রথমে স্থির চাপে উত্তপ্ত করিয়া জলকে উহার স্ফুটনাঙ্কে লওয়া হইবে। চিত্রে BC অংশ এই পরিবর্তন নির্দেশ করে।

(*iii*) C হইতে D পর্যন্ত স্থির উষ্ণতায় ও স্থির চাপে জল ফুটিতে থাকে। BC অংশে বয়লারে কেবলমাত্র জল, কিন্তু CD অংশে জল ও বাষ্পের মিশ্রণ থাকে। D বিন্দুতে আর কোন জল অবশিষ্ট থাকে না—অর্থাৎ ঐ সময়ে বাষ্পায়ন সম্পূর্ণ হয়।

(*iv*) DE অংশে বাষ্প অতিতাপিত (super heated) হইবে। বয়লারে চাপ বৃদ্ধি করিলে তবেই ইহা সম্ভব হইবে। ইহার ফলে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা সামান্য বৃদ্ধি পাইবে।

(*v*) রুদ্ধতাপ প্রসারণে বাষ্পের উষ্ণতা T_2 এবং চাপ P_2 (জলের প্রারম্ভিক উষ্ণতা ও চাপ) হওয়ার পর এই পর্যায়ে পরিবর্তন বন্ধ হইবে। সূচক চিত্রে EF এই পরিবর্তন নির্দেশ করে, এই সময়ে বাষ্প বয়লার হইতে শীতকে প্রবেশ করে।

(*vi*) FA অংশে স্থির চাপ ও উষ্ণতায় বাষ্প ঘনীভূত (condensed) হয়। A বিন্দুতে ঘনীভবন সম্পূর্ণ হয়। অন্তর্বর্তী অবস্থায় বাষ্প ও জলের মিশ্রণ থাকে।

যে কয়েকটি ক্ষেত্রে কার্নো পরিকল্পিত আদর্শ এঞ্জিন চক্রের সঙ্গে র‍্যাঙ্কিন চক্রের পার্থক্য লক্ষ্য করা যায় সেগুলি হইতেছে—

(*a*) কার্নো চক্রে রুদ্ধতাপ সংনমনের (বাষ্পের ঘনীভবন বা condensation—চিত্র 11·1-DA অংশ) পরিবর্তে র‍্যাঙ্কিন চক্রে জলকে শীতক হইতে বয়লারে প্রেরণ করা হইবে।

(*b*) কার্নো চক্রে কেবলমাত্র একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার (জলের স্ফুটনাঙ্কে) তাপীয় উৎস হইতে সমস্ত তাপ গ্রহণ করা হয়। কিন্তু র‍্যাঙ্কিন চক্রে তিনটি পর্যায়ে তাপ সংগৃহীত হইয়া থাকে। প্রথমে জলকে উহার স্ফুটনাঙ্কে উত্তপ্ত করিতে $[T_2 \rightarrow T_1]$ Q' পরিমাণ তাপ গ্রহণ করা হইবে (চিত্র 11·2-তে BC অংশ)। পরে সমস্ত জল বাষ্পে পরিণত করিতে CD অংশে Q''-তাপ প্রয়োজন এবং শেষ পর্যায়ে বাষ্পের অতিতাপনের (DE) জন্য সংগৃহীত তাপ Q'''। কেবলমাত্র এই কারণেই র‍্যাঙ্কিন চক্রে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা আদর্শ এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার চেয়ে কম হইবে।

বাস্তবে ঘর্ষণ, তাপ পরিবহণ ইত্যাদি নানা কারণে বাষ্পীয় এঞ্জিনের পক্ষে সঠিকভাবে র‍্যাঙ্কিন চক্রে (উৎক্রমনীয় চক্র) আবর্তিত হওয়া সম্ভব হয় না। প্রকৃতপক্ষে বাষ্পীয় এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা র‍্যাঙ্কিন চক্রে আবর্তিত এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার 75%-এরও কম। র‍্যাঙ্কিন চক্রে সম্পাদিত কার্য সূচক চিত্রে আবদ্ধ ক্ষেত্রের সমান। বাষ্পের অবস্থার সমীকরণ জানা গেলে এই কার্য হিসাব করা সম্ভব হইবে। কিন্তু বাষ্পের অবস্থার সমীকরণ জানা না থাকায় এই উপায়ে কার্য হিসাব করিব না। প্রযুক্তিবিদ্‌গণের অনুসৃত পদ্ধতিতে ইহা সহজেই সম্ভব হইবে।

র‍্যাঙ্কিন চক্রে যান্ত্রিক-দক্ষতার হিসাব (Efficiency of Rankine cycle)—র‍্যাঙ্কিন চক্রে এঞ্জিনের কার্যকরী বস্তু B হইতে

E অবস্থাতে পৌঁছাইতে Q_1 তাপ গ্রহণ করে এবং FA অংশে Q_2 তাপ বর্জন করে।

এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা $\eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$

BE অংশে বয়লারের অভ্যন্তরে চাপ P_1 অপরিবর্তিত থাকে বলিয়া $dH_P = \delta Q$।

$$\therefore \quad Q_1 = \int \delta Q = \int_B^E dH_P = H_E - H_B \quad \cdots \quad (11{\cdot}1)$$

একই কারণে FA পথে মোট বর্জিত তাপ

$$Q_2 = \int \delta Q = \int_A^F dH_P = H_F - H_A \quad \cdots \quad (11{\cdot}2)$$

Q_2 বর্জিত তাপ বলিয়া ইহা ঋণাত্মক রাশি হইবে, কিন্তু আমাদের আলোচনায় ইহা ধনাত্মক বলিয়া বিবেচনা করা হইতেছে। সমীকরণ (11·1) ও (11·2)-এর সাহায্যে—

$$\eta = \frac{(H_E - H_F) - (H_B - H_A)}{H_E - H_B} \quad \cdots \quad (11{\cdot}3)$$

B অবস্থাতে বয়লারের অভ্যন্তরে কেবলমাত্র জল থাকে, ঐ কারণে 'steam table' হইতে H_B জানা সম্ভব নয়। কিন্তু AB পথে পরিবর্তন রুদ্ধতাপীয় ব্যবস্থায় অনুষ্ঠিত হয় বলিয়া সহজেই $H_B - H_A$ হিসাব করা যাইতে পারে।

$$H_B - H_A = \int_A^B dH = \int_A^B [(dU + PdV)] + VdP$$

$$= \int_A^B VdP \quad \cdots \quad (11{\cdot}4a)$$

রুদ্ধতাপ পরিবর্তন পথে $dU + PdV = \delta Q = 0$। EF পথে পরিবর্তনও রুদ্ধতাপ উপায়ে অনুষ্ঠিত হইয়াছে এবং সেই কারণে,

$$H_E - H_F = \int_F^E dH = \int_F^E VdP \quad \cdots \quad (11{\cdot}4b)$$

লক্ষ্য করা যায়, সমীকরণ (11·3)-এ লবের প্রথম পদ $H_E - H_F$ রুদ্ধতাপ EF পথে F ও E বিন্দুর মধ্যে VdP-র সমাকল নির্দেশ করিতেছে। এই সমাকলটি হয় EFXY ক্ষেত্রের সমান। পক্ষান্তরে, দ্বিতীয় পদ

$H_B - H_A$ হয় B ও A বিন্দুর মধ্যে VdP-র সমাকল এবং BAXY ক্ষেত্রের সমান। সুতরাং মোট সম্পাদিত কার্য BEFA ক্ষেত্রের সমান হইবে।

সমীকরণ (11·3), (11·4a) ও (11·4b)-কে একত্র করিয়া—

$$\eta = \frac{(H_E - H_F) - (H_B - H_A)}{(H_E - H_A) - (H_B - H_A)}$$

$$= \frac{(H_E - H_F) - V_w(P_1 - P_2)}{(H_E - H_A) - V_w(P_1 - P_2)} \qquad \cdots \quad (11·5)$$

ধরা হইয়াছে যে, A হইতে B অবস্থার মধ্যে জলের আয়তনের বিশেষ তারতম্য হইবে না, এবং ঐ আয়তন V_w—সেজন্য

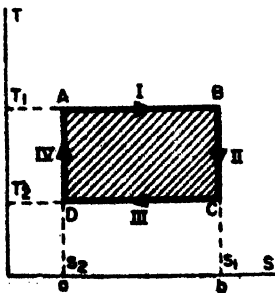
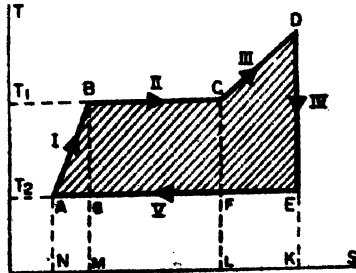
$$H_B - H_A = \int_A^B VdP = (P_1 - P_2)V_w$$

বাস্তবে, $H_E - H_F$ এবং সেই সঙ্গে $H_E - H_A \gg (P_1 - P_2)V_w$; সেইজন্য

$$\eta \simeq \frac{H_E - H_F}{H_E - H_A} \qquad \cdots \quad (11·6)$$

র‍্যাঙ্কিন চক্রে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা অবশ্যই আদর্শ এঞ্জিনের (কার্নো এঞ্জিন) যান্ত্রিক-দক্ষতার চেয়ে কম হইবে।

11·4. কার্নো চক্র ও র‍্যাঙ্কিন চক্রের জন্য এনট্রপি-উষ্ণতা-লেখ (T-S diagram for Carnot cycle and Rankine cycle) :

চিত্র (11·3)-এ কার্নো চক্রে কার্যকরী তন্ত্রের এনট্রপি ও উষ্ণতার পরিবর্তন

চিত্র 11·3   চিত্র 11·4

দেখানো হইয়াছে। ঐ চিত্রের বিভিন্ন অংশে কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন হইতেছে—

(i) $A \rightarrow B$; এই অংশ T_1 উষ্ণতায় বাষ্পীভবন বুঝায়, এই অংশে এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়।

(ii) $B \rightarrow C$; BC অংশে বাষ্পের রুদ্ধতাপ প্রসারণ হয়, ইহার ফলে উষ্ণতা হ্রাস পাইয়া T_2 হইবে। এন্ট্রপির তারতম্য হইবে না।

(iii) $C \rightarrow D$; T_2 উষ্ণতায় বাষ্পের আংশিক ঘনীভবন বুঝায়। এই সমোষ্ণ পরিবর্তনে এন্ট্রপি হ্রাস পায়।

এবং, (iv) $D \rightarrow A$; অবশিষ্ট বাষ্পের রুদ্ধতাপ ঘনীভবন বুঝাইতেছে। প্রতিটি পর্যায়ে কার্যকরী তন্ত্রের পরিবর্তন উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হইয়াছে। এই চক্রে কার্যকরী বস্তু কর্তৃক T_1 উষ্ণতায় গৃহীত তাপ Q_1 এবং T_2 উষ্ণতায় বর্জিত তাপ Q_2।

মোট গৃহীত তাপ $Q_1 = \int_A^B TdS = T_1(S_1 - S_2) = \square ABba$

এবং মোট বর্জিত তাপ $Q_2 = \int_C^D TdS = T_2(S_1 - S_2) = \square CDab$

$\therefore$ কার্নো চক্রে মোট সম্পাদিত কার্য $= Q_1 - Q_2$

$$= (T_1 - T_2)(S_1 - S_2) = \square ABCD$$

লক্ষ্য করিলে দেখিব, $\square ABba - \square CDab = \square ABCD$

এবং ঐ এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা $\eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$

$$= \frac{(T_1 - T_2)(S_1 - S_2)}{T_1(S_1 - S_2)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

র‍্যাঙ্কিন চক্রে কার্যকরী বস্তুর এন্ট্রপি ও উষ্ণতার পরিবর্তন চিত্র (11·4)-এ দেখানো হইয়াছে। বিভিন্ন পর্যায়ে কার্যকরী বস্তুর পরিবর্তন এইভাবে নির্দিষ্ট হইয়াছে—

(i) AB অংশে জলকে T_2 (শীতকের উষ্ণতা) হইতে T_1 (বয়লারের উষ্ণতা) উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হইয়াছে। (ii) BC অংশে T_1 উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবন সম্পূর্ণ হয়।

(iii) CD অংশ ঐ বাষ্পের অতিতাপন নির্দেশ করে।

(iv) বাষ্পের রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণ DE লেখ দ্বারা সূচিত হয়। প্রসারণ অন্তে বাষ্পের উষ্ণতা হ্রাস পাইয়া T_2 হইয়াছে।

(v) অন্তিম পর্যায়ে EA স্থির উষ্ণতায় বাষ্পের ঘনীভবন নির্দেশ করে।

ইহাদের মধ্যে (i) হইতে (iii) পর্যন্ত প্রতিটি পর্যায়ে কার্যকরী তন্ত্র তাপ সংগ্রহ করিয়াছে ফলে উহার এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে। মোট গৃহীত তাপের পরিমাণ হইবে—

$$Q_1 = \int_A^D TdS = \text{ক্ষেত্র } ABCDKN$$

রুদ্ধতাপ পরিবর্তন DE অংশে এন্‌ট্রপি অপরিবর্তিত থাকে। শেষ পর্যায়ে EA অংশে কার্যকরী তন্ত্র তাপ বর্জন করিয়াছে এবং উহার ফলে এন্‌ট্রপি হ্রাস পাইয়াছে। এই অংশে মোট বর্জিত তাপ—

$$Q_2 = \int_E^A TdS = \square\, AEKN$$

প্রতিটি চক্রে সম্পাদিত কার্য $Q_1 - Q_2 =$ ক্ষেত্র ABCDEA। এই কারণে র‍্যাঙ্কিন চক্রে বাষ্পীয় এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা,

$$\eta_{Rankine} = \frac{\text{ক্ষেত্র } ABCDEA}{\text{ক্ষেত্র } ABCDKN}$$

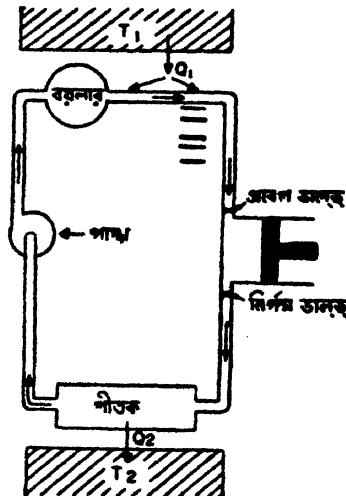
পক্ষান্তরে, T_1 ও T_2 উষ্ণতায় উৎসদ্বয়ের মধ্যে চালিত বাষ্পীয় কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা,

$$\eta_{Carnot} = \frac{\square\, BCFG}{\square\, BCLM} \qquad \text{[চিত্র (11·4)]}$$

চিত্র (11·4) হইতে দেখা যাইতেছে র‍্যাঙ্কিন চক্রে এঞ্জিন কর্তৃক সম্পাদিত কার্য ঐ দুই উৎসের মধ্যে চালিত কার্নো এঞ্জিন যে কার্য করে তাহার চেয়ে বেশী। কিন্তু ঐ সঙ্গে র‍্যাঙ্কিন চক্রে কার্যকরী বস্তু যে তাপ সংগ্রহ করে তাহার পরিমাণও বেশী, ফলে অধিক পরিমাণে কার্য করা সত্ত্বেও এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার চেয়ে কম হইবে। র‍্যাঙ্কিন চক্রে তাপের একটি অংশ T_1 অপেক্ষা কম উষ্ণতায় সংগৃহীত হইয়াছে বলিয়া এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা

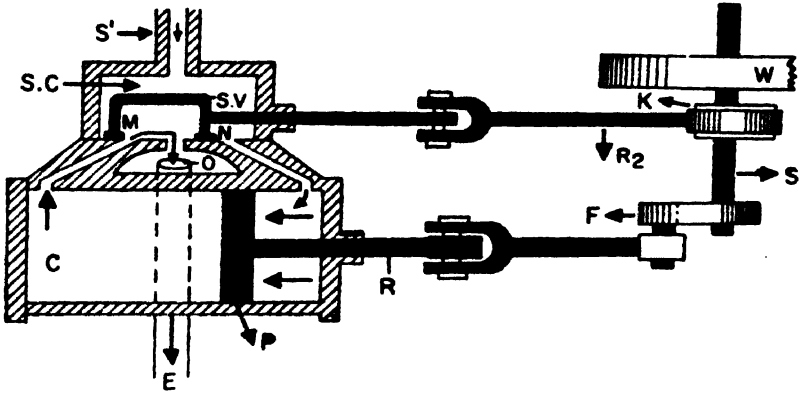
কম হইতে বাধ্য। বাষ্পের অতিতাপনে যান্ত্রিক-দক্ষতা কিছু পরিমাণে বৃদ্ধি পাইবে—তবে তাহা খুবই সামান্য। বাস্তবে বাষ্পীয় এঞ্জিন মাত্রেই র‍্যাঙ্কিন চক্রে কার্য করে। প্রথমে বাষ্পীয় এঞ্জিনের মূল পরিকল্পনা এবং পরে উহার যান্ত্রিক বন্দোবস্তের বিষয়ে আলোচনা করা হইল।

11·5. বাষ্পীয় এঞ্জিনের মূল পরিকল্পনা ও যান্ত্রিক বন্দোবস্ত :

চিত্র 11·5-এ বাষ্পীয় এঞ্জিনের মূল পরিকল্পনাটি দেখানো হইয়াছে। প্রথমে বয়লারে জল লইয়া উত্তপ্ত করা হইবে। এই জন্য কয়লার জ্বালানী ব্যবহার হয়। জল প্রথমে বাষ্পে পরিণত হয়, পরে ঐ বাষ্পকে অতিতাপিত করা হয়। এই সময়ে এঞ্জিনের কার্যকরী তন্ত্র Q_1 তাপ গ্রহণ করে।

চিত্র 11·5

উচ্চ চাপে অতিতাপিত বাষ্প প্রবেশ-ভাল্‌ভ্ (inlet valve) খুলিয়া মূল স্তম্ভকে প্রবেশ করে এবং পিস্টনটিকে বাহিরের দিকে ঠেলিয়া দেয়। নির্গম-ভাল্‌ভ্‌টি (outlet valve) বন্ধ থাকে। পিস্টনটি কিছুদূর অগ্রসর হওয়ার পর প্রবেশ-ভাল্‌ভ্‌টি বন্ধ হইয়া যায়। ততক্ষণ পর্যন্ত স্থির চাপে বাষ্পের আয়তন বৃদ্ধি পায়। প্রবেশ-ভাল্‌ভ্ বন্ধ হওয়ার পরও পিস্টনটি মূল স্তম্ভকের শেষ প্রান্ত পর্যন্ত অগ্রসর হইবে। এই সময়ে রুদ্ধতাপীয় অবস্থায় বাষ্পের আয়তন-প্রসারণ ঘটে। বাষ্পের আয়তন-প্রসারণের সময় এঞ্জিন কার্য করে। রুদ্ধতাপ প্রসারণের ফলে বাষ্পের চাপ ও উষ্ণতা

হ্রাস পায় এবং বাষ্প আংশিকভাবে ঘনীভূত হয়। পিস্টনটি প্রারম্ভিক অবস্থায় প্রত্যাবর্তন করিবার সময় নির্গম ভাল্‌বটি খুলিয়া যাইবে এবং ঘনীভূত জল ও বাষ্পের অবশিষ্টাংশ নির্গম নলের মধ্য দিয়া শীতকের (condenser) অভ্যন্তরে চালিত হইবে। ঐখানে সমস্ত বাষ্পই ঘনীভূত হয়। এই সময়ে কার্যকরী বস্তু (জলীয় বাষ্প) তাপ বর্জন করে। অন্তিম পর্যায়ে শীতক হইতে জল পাম্পের সাহায্যে বয়লারে প্রবেশ করে এবং উহা পুনরায় বাষ্প তৈয়ারীতে ব্যবহৃত হয়। অধিকাংশ ক্ষেত্রেই পারিপার্শ্বিক বায়ু-মাধ্যমে দগ্ধাবশিষ্ট বাষ্প নিষ্কাশিত হইয়া থাকে। পৃথক্ কোন শীতক কাজে লাগানো হয় না অথবা ঘনীভূত জল বয়লারে ফিরাইয়া লওয়া হয় না।

পর্যায়ক্রমিক বাষ্পীয় এঞ্জিনের (reciprocating steam engine) যান্ত্রিক বন্দোবস্ত চিত্র (11·6)-এ দেখানো হইল। ইহার বিভিন্ন অংশগুলি হইতেছে—

চিত্র 11·6

(i) **বয়লার** (boiler)—মূল এঞ্জিনের বহির্ভাগে একটি প্রকোষ্ঠে বাষ্প তৈয়ারী হয়—ঐ প্রকোষ্ঠকে 'বয়লার' বলে। উচ্চ অশ্ব-ক্ষমতা (horse-power) সম্পন্ন এঞ্জিনে বয়লার হইতে উচ্চ চাপে অতিতাপিত বাষ্প বাহির হইবে। এঞ্জিনের নকশাতে বয়লারটি দেখানো হয় নাই।

(ii) **বাষ্প-প্রকোষ্ঠ** (steam chest)—ইহা একটি আয়তাকার বাক্স (S.C)। বয়লার হইতে উচ্চ চাপ ও উষ্ণতায় বাষ্প S' নলের মধ্য দিয়া এই প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করে। এই প্রকোষ্ঠটি এঞ্জিনের মূল স্তম্ভকের উপর

বসানো থাকে। বাষ্প-প্রকোষ্ঠের সঙ্গে মূল স্তম্ভকের দুইটি সংযোগ পথ রহিয়াছে (চিত্রে M ও N)। এই দুইটি পথে বাষ্প মূল স্তম্ভকে প্রবেশ করে। এই প্রকোষ্ঠের মাঝখানে অন্য একটি সংযোগ পথ (O) নির্গম নলের সহিত যুক্ত। এই পথে জলীয় বাষ্প বায়ুতে বাহির হয়।

(iii) **গতিশীল ভাল্‌ব** (slide valve)—ইহার আকৃতি অনেকটা ইংরাজী D-এর মতো। ইহা পর্যায়ক্রমে M ও N সংযোগ-পথের একটিকে উন্মুক্ত করে। এই গতিশীল ভাল্‌ব (S.V) মূল স্তম্ভকের গা ঘেঁষিয়া চলাফেরা করে এবং, যে-কোন মুহূর্তে একই সঙ্গে একটি প্রবেশ পথ (M অথবা N) ও নির্গম পথ (O)-কে অবরোধ করিয়া দাঁড়ায়। বাষ্প মূল স্তম্ভকে কোন্ পথে প্রবেশ করিবে তাহা নির্ভর করে গতিশীল ভাল্‌ব কি অবস্থায় থাকে তাহার উপর।

(iv) **মূল স্তম্ভক** (cylinder) ও **পিস্টন**—M অথবা N প্রবেশ পথে বাষ্প মূল স্তম্ভক C-তে প্রবেশ করে। এই স্তম্ভকের দেওয়াল খুব মোটা পাতের হওয়া বাঞ্ছনীয়—উহা বাষ্পের উচ্চ চাপের ঘাত সহ্য করিতে পারে। এই স্তম্ভকের অভ্যন্তরে একটি বাষ্প-নিরুদ্ধ পিস্টন (steam tight piston) P উহার এক প্রান্ত হইতে অন্য প্রান্তে চলাচল করে। পিস্টনটির সহিত একটি লৌহ দণ্ড যুক্ত থাকে—ইহাকে পিস্টন-দণ্ড (R) বলা হয়। পিস্টনটি চলাচল করিবার সময় পিস্টন-দণ্ডটি অনুভূমিক পথে যাতায়াত করে।

(v) **নির্গম দ্বার** (exhaust port)—ইহা স্তম্ভকের সহিত যুক্ত এবং প্রবেশ দ্বার M ও N-এর মধ্যে অবস্থিত। এঞ্জিনে ব্যবহৃত বাষ্প এই পথে বাহির হইবে। চিত্রে E—এই নির্গম দ্বার।

পিস্টন-দণ্ডটি অনুভূমিক পথে চলাচল করিতে থাকে। এই গতিকে চাকার আবর্তন গতিতে রূপান্তরিত করিতে নিম্নবর্ণিত যান্ত্রিক ব্যবস্থা গ্রহণ করা হয়।

(vi) **ক্র্যাঙ্ক** (crank)—একটি 'ক্র্যাঙ্ক-পিনের' সাহায্যে পিস্টন-দণ্ডটি 'ক্র্যাঙ্কের' (F) সংগে যুক্ত থাকে। 'ক্র্যাঙ্কটি' এঞ্জিনের মূল দণ্ডটির (main shaft—চিত্রে S) উপর লাগানো। পিস্টন-দণ্ডটি একবার সামনের দিকে এবং একবার পিছনের দিকে গেলে মূল দণ্ডটি একটিবার ঘুরিয়া যায়।

(vii) **উৎকেন্দ্রিক** (eccentric)—ইহা মূল দণ্ডের সহিত যুক্ত একটি গোলাকার চাকৃতি (K)। চাকৃতিটি দ্বিতীয় একটি ক্র্যাঙ্কের সাহায্যে গতিশীল ভাল্‌ব-দণ্ডের (R_2) সহিত যুক্ত। উৎকেন্দ্রকের একটি পূর্ণ আবর্তনে গতিশীল ভাল্‌বটি একবার M প্রবেশ পথ এবং একবার N প্রবেশ পথের মুখ আটকাইয়া দাঁড়ায়।

(viii) **ঘূর্ণন চক্র** (fly wheel)—মূল দণ্ডের উপর লাগানো একটি ভারি চাকা (চিত্রে W), ইহার জাড্য-ভ্রামক (moment of inertia) খুব বেশী। এই ঘূর্ণন চক্রটির কারণেই মূল দণ্ডটির পক্ষে নির্দিষ্ট গতিতে চলাচল করা সম্ভব হয়।

কার্যপ্রণালী—মনে করা যাক, বাষ্প প্রথমে N-পথে মূল প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করে (ঐ সময়ে M প্রবেশ পথটি বন্ধ)। বাষ্প মূল প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করিবার পর পিস্টনটিকে ভিতরের দিকে ঠেলিতে থাকে। পিস্টনটি চলাকালে ক্র্যাঙ্কের সহিত যুক্ত মূল দণ্ডটিও ঘুরিয়া যায়। একই সঙ্গে উৎকেন্দ্রকটিও ঘুরিতে থাকিবে এবং ভাল্‌ব-দণ্ডটি ডান দিকে সরিয়া যাইবে। পিস্টনটি মূল স্তম্ভকের শেষ প্রান্তে পৌঁছাইলে N প্রবেশ পথটি বন্ধ হইবে কিন্তু M প্রবেশ পথটি খুলিয়া যাইবে। এই প্রবেশ পথে বাষ্প স্তম্ভকের অভ্যন্তরে প্রবেশ করিয়া পিস্টনটিকে বাহিরের দিকে ঠেলিয়া দিবে। ইহার ফলে পিস্টনের ডান দিকের বাষ্প (যাহা পূর্বে N-পথে মূল স্তম্ভকে প্রবেশ করিয়াছে) স্তম্ভক হইতে N-পথে বাহির হইয়া O-পথে নির্গম নলে প্রবেশ করে এবং অবশেষে এঞ্জিনের বাহিরে নিষ্ক্রান্ত হয়। পিস্টন-দণ্ডটি ডান দিকে চলিতে থাকিলে ভাল্‌ব-দণ্ডটি বাম দিকে চলিতে থাকিবে এবং অবশেষে পিস্টনটি যখন স্তম্ভকের ডান প্রান্তে পৌঁছাইবে তখন ভাল্‌ব-দণ্ডটি বাম দিকে অগ্রসর হইয়া M প্রবেশ পথটি বন্ধ করিয়া দিবে এবং N প্রবেশ পথটিকে খুলিয়া দিবে। এইভাবে পিস্টনটি পর্যায়ক্রমে মূল স্তম্ভকের এক প্রান্ত হইতে অন্য প্রান্তে যাতায়াত করিতে থাকিবে।

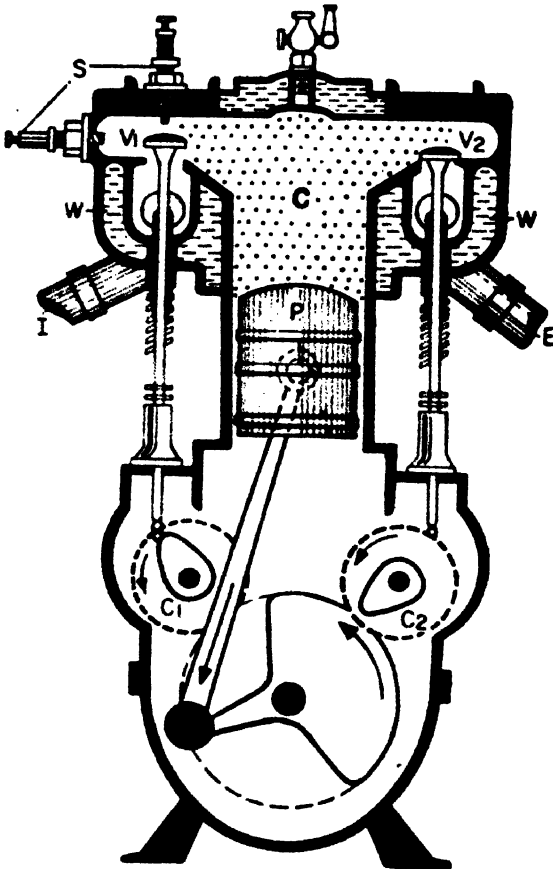
11·6. অন্তর্দহন এঞ্জিন (Internal combustion engine):

বিভিন্ন রকমের অন্তর্দহন এঞ্জিনের মধ্যে আমরা কেবলমাত্র কার্যক্ষেত্রে ব্যবহৃত পেট্রল এঞ্জিন ও ডিজেল এঞ্জিনের কার্যক্রম ও যান্ত্রিক-দক্ষতার বিষয়ে আলোচনা করিব।

1. **পেট্রল এঞ্জিন** (Petrol engine)—পেট্রল এঞ্জিনে কার্যকরী বস্তু হইতেছে বায়ু ও পেট্রল বাষ্পের মিশ্রণ। এই মিশ্রণকে আদর্শ গ্যাস ধরিয়া

লইয়া আমরা এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করিব। কার্যকরী বস্তুর দহন মূল এঞ্জিনের অভ্যন্তরে হয়। পেট্রল এঞ্জিনের 'অশ্ব-ক্ষমতা' (horse-power) বাষ্পীয় এঞ্জিনের চেয়ে কম কিন্তু ইহাদের যান্ত্রিক-দক্ষতা বাষ্পীয় এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা অপেক্ষা বেশী।

বাষ্পীয় এঞ্জিনের আলোচনায় আমরা দেখিয়াছি যে, বাস্তবে আদর্শ এঞ্জিন চক্রে বা কার্নো চক্রে কার্য করা ঐ এঞ্জিনের পক্ষে সম্ভব হয় না। পেট্রল এঞ্জিনের কার্যকরী চক্রকে অটো চক্র (Otto cycle) বলা হয়। অটো চক্রে মূল কার্যক্রমকে ছয়টি পর্যায়ে ভাগ করা যাইতে পারে—ইহাদের মধ্যে কেবলমাত্র চারিটি ক্ষেত্রে পিস্টনটি চলাফেরা করে।

চিত্র (11·7)-এ পেট্রল এঞ্জিনের নকশা (উল্লম্বছেদ) দেখানো হইল।

চিত্র 11·7

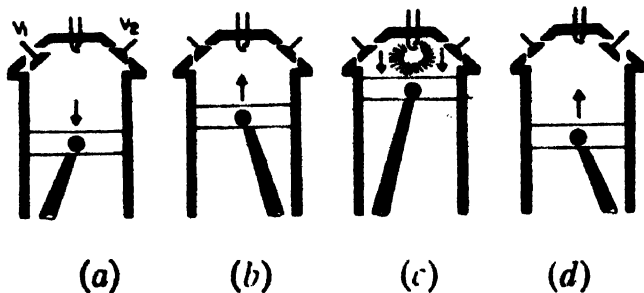
চিত্রে C- হইতেছে একটি স্তম্ভক—ইহাকে দহন প্রকোষ্ঠ (combustion chamber) বলে। এই প্রকোষ্ঠে এঞ্জিনে ব্যবহৃত কার্যকরী বস্তুর দহন সম্পন্ন হয়। একটি বাষ্প-নিরুদ্ধ পিস্টন (P) দহন-প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে এক প্রান্ত হইতে অন্য প্রান্তে চলাচল করিতে পারে। এই স্তম্ভকের উপরের দিকে দুই পার্শ্বে দুইটি ভাল্‌বের সাহায্যে (V_1 ও V_2) বাষ্পকে নিয়ন্ত্রিত করা হয়। ভাল্‌ব-দুইটির মধ্যে একটি (V_1) প্রবেশ নল I-এর সহিত এবং দ্বিতীয় ভাল্‌ব (V_2) নির্গম নল E-এর সহিত যুক্ত। ভাল্‌ভ-দুইটিকে পর্যায়ক্রমে খোলা ও বন্ধ রাখিবার বন্দোবস্ত রহিয়াছে (খাঁজ-কাটা দুইটি চাকা C_1 ও C_2-র সাহায্যে)। কার্বুরেটারে (চিত্রে দেখানো হয় নাই) বায়ু ও পেট্রল বাষ্পের যে মিশ্রণ সৃষ্টি হয় তাহা প্রবেশ নলের সাহায্যে দহন-প্রকোষ্ঠে (ভাল্‌ব V_1 খোলা অবস্থায়) প্রবেশ করে। মূল স্তম্ভকের অভ্যন্তরে দহন কার্যের জন্য বিদ্যুৎ স্ফুলিঙ্গ সৃষ্টি করিতে হয় এবং এইজন্য 'স্পার্ক-প্লাগ' (spark plug) S-কে কাজে লাগানো হয়। এঞ্জিন চক্রের শেষে দগ্ধাবশিষ্ট বাষ্প নির্গম নলের মধ্য দিয়া বায়ুতে বাহির হয়। দহন-প্রকোষ্ঠটিকে ঠাণ্ডা রাখিবার জন্য উহার বাহিরে জল প্রবাহ (চিত্রে W) পাঠানো হয়।

কার্যপ্রণালী—(i) **গ্যাস গ্রহণের ঘাত** (charging stroke)—এই পর্যায়ে দহন-প্রকোষ্ঠে পিস্টনটি নিচের দিকে নামিতে থাকে। আয়তন বৃদ্ধির ফলে ভিতরের চাপ হ্রাস পায় এবং কার্বুরেটার হইতে দাহ্য পেট্রল বাষ্প ও বায়ুর মিশ্রণ ভাল্‌ব V_1-কে খুলিয়া দহন-প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করে; এই সময় ভাল্‌ব V_2 বন্ধ থাকে (চিত্র 11.8a)। এই পর্যায়ে দহন-প্রকোষ্ঠে বায়ু ও পেট্রল-বাষ্প-মিশ্রণের চাপ বায়ুমণ্ডলের চাপের চেয়ে কিছু বেশী এবং উষ্ণতা পারিপার্শ্বিক বায়ুমণ্ডলের সমান।

(ii) **সংনমন ঘাত** (compression stroke)—যান্ত্রিক ব্যবস্থায় এই পর্যায়ে পিস্টনটি উপরের দিকে উঠিতে থাকে, এবং ভাল্‌ব V_1 ও V_2 উভয়েই বন্ধ থাকে। ফলে দহন-প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরস্থিত গ্যাস সংনমিত হয় এবং উহার উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় (চিত্র 11·8b)। এই পর্যায়ের শেষে দহন-প্রকোষ্ঠে গ্যাসের চাপ দাঁড়ায় বায়ুমণ্ডলের চাপের পাঁচ গুণ এবং উষ্ণতা হয় প্রায় 600°K।

(iii) **দহন ও বিস্ফোরণ** (combustion and explosion)—সংনমিত উত্তপ্ত গ্যাস-মিশ্রণে তড়িৎ স্ফুলিঙ্গ পাঠানো হয় এবং দহন খুব দ্রুত সম্পন্ন হয়। ইহার ফলে প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে বিস্ফোরণ ঘটে এবং মিশ্রণের

চাপ ও উষ্ণতা হঠাৎ বৃদ্ধি পায়। দহনের সময় মিশ্রণের আয়তন স্থির থাকে—অটো চক্রের ইহা একটি বিশেষত্ব। দহনের পর মিশ্রণের চাপ হয় বায়ুমণ্ডলের চাপের পনেরো গুণ এবং উষ্ণতা প্রায় 2000°K।

(a) (b) (c) (d)

চিত্র 11·8

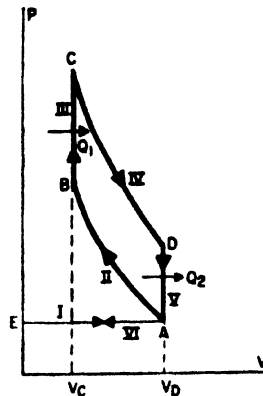
(iv) **কার্যকরী ঘাত** (working stroke or power stroke)—বিস্ফোরণের ফলে পিস্টনটি পুনরায় নিচের দিকে নামিতে থাকে। এই সময় ভাল্‌ব V_1 ও V_2 বন্ধ থাকে (চিত্র 11·8*c*)। প্রকৃতপক্ষে এই সময়েই তাপশক্তি যান্ত্রিক শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। পিস্টনটি অগ্রসর হইবার সঙ্গে সঙ্গে মিশ্রণের উষ্ণতা ও চাপ হ্রাস পায়। যান্ত্রিক বন্দোবস্তে পিস্টন-দণ্ডের রৈখিক গতি (linear motion) চাকার ঘূর্ণন গতিতে রূপান্তরিত হয়।

(v) **আংশিক বিতাড়ন** (valve exhaust)—পিস্টনটি নিচে নামিয়া আসার পরেও দহন-প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে মিশ্রণের চাপ ও উষ্ণতা বায়ুমণ্ডলের চাপ ও উষ্ণতা অপেক্ষা বেশী। এই সময়ে ভাল্‌ব V_2 খুলিয়া যায় এবং দগ্ধাবশিষ্ট মিশ্রণের একটি অংশ নির্গম নলের মধ্য দিয়া বায়ুতে বাহির হয়। শেষে দহন-প্রকোষ্ঠে মিশ্রণের চাপ বায়ুমণ্ডলের চাপের সমান হয়।

(vi) **বিতাড়ন ঘাত** (exhaust stroke)—এই পর্যায়ে পিস্টনটি পুনরায় উপরের দিকে উঠিতে থাকে এবং দগ্ধাবশিষ্ট বায়ু ও পেট্রল বাষ্পের মিশ্রণকে V_2-ভাল্‌ব পথে নির্গম নলের মধ্যে ঠেলিয়া দেয় (চিত্র 11·8*d*)। ইহার পরে পিস্টনটি আবার নিচের দিকে নামিতে শুরু করে এবং পরবর্তী চক্র শুরু হয়।

উল্লেখ করা যায় যে, বাষ্পীয় এঞ্জিনের মতো এক্ষেত্রেও পিস্টন-দণ্ডটি

ক্র্যাঙ্ক-দণ্ডে (crank-shaft) আবর্তন সৃষ্টি করে এবং তাহারই ফলে চাকাটি ঘুরিতে থাকে। পেট্রল এঞ্জিন সাধারণতঃ মোটর গাড়ী ও এরোপ্লেনে ব্যবহৃত হয়। পেট্রল এঞ্জিনের কার্যক্রমে পিস্টনটি চলাচলের সময় ঘর্ষণ বল ও ত্বরণের সৃষ্টি হয় এবং ইহা ছাড়া তাপ পরিবহণের দরুন কিছু পরিমাণ তাপ শক্তির অপচয় ঘটে। কার্যক্ষেত্রে ইহাদের হাত হইতে অব্যাহতি পাওয়া প্রায় অসম্ভব। কিন্তু পেট্রল এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করিবার সময় এই কারণগুলি সম্পূর্ণরূপে অনুপস্থিত বলিয়া ধরিয়া লইব। সেই সঙ্গে দাহ্য বস্তুকে কেবলমাত্র বায়ু বলিয়া চিন্তা করা হইবে এবং ধরা হইবে যে, উহা আদর্শ গ্যাসের মতো ব্যবহার করে।

অটো চক্রে পেট্রল এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা—বাস্তবে পূর্ব বর্ণিত কারণগুলির জন্য পেট্রল এঞ্জিন অবশ্যই অনুৎক্রমনীয় চক্রে আবর্তিত হইবে। কিন্তু অটো চক্রে অনুৎক্রমনীয়তার কারণগুলি সম্পূর্ণরূপে অনুপস্থিত এইরূপ কল্পনা করা হয়। অটো চক্রে এঞ্জিনের কার্যক্রম সূচক চিত্র (11·9)-এ দেখানো হইল।

চিত্র 11·9

(i) E → A, স্থির চাপে (এই সময়ে মিশ্রণের চাপ বায়ুমণ্ডলের চাপের চেয়ে কিছু বেশী) বায়ুর উৎক্রমনীয় আয়তন প্রসারণ বুঝাইতেছে। কার্যক্ষেত্রে ইহা পিস্টনের গ্যাস গ্রহণের ঘাত।

(ii) A → B, বায়ুর রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় সংনমন। কার্যক্ষেত্রে ইহা পিস্টনের সংনমন ঘাত।

(iii) $B \rightarrow C$, স্থির আয়তনে মিশ্রণের উষ্ণতা ও চাপ বৃদ্ধি নির্দেশ করে। প্রকৃতপক্ষে ইহা পেট্রল বাষ্প ও বায়ু মিশ্রণের দহনে প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে চাপ ও উষ্ণতার বৃদ্ধি বুঝায়।

(iv) $C \rightarrow D$, রুদ্ধতাপ-আয়তন-প্রসারণ। প্রকৃতপক্ষে ইহাই হইতেছে পিস্টনের কার্যকরী ঘাত।

(v) $D \rightarrow A$, স্থির আয়তনে বায়ুর চাপ ও উষ্ণতা হ্রাস নির্দেশ করে। কার্যক্ষেত্রে ইহা ভাল্‌ব V_2 খোলার পর দহন-প্রকোষ্ঠ হইতে বায়ুর আংশিক নিষ্কাশন বুঝায়।

এবং, (vi) $A \rightarrow E$, স্থির চাপে উৎক্রমনীয় উপায়ে বায়ুর আয়তন হ্রাস নির্দেশ করে। প্রকৃতপক্ষে ইহাই হইতেছে পিস্টনের বিতাড়ন ঘাত।

দেখা গেল, এঞ্জিনের একটি আবর্তনে উহার কার্যকরী বস্তু দুইটি পর্যায়ে তাপ বিনিময় করে। কার্যকরী বস্তু B হইতে C অবস্থায় যাইতে তাপ গ্রহণ করে এবং পরে D অবস্থা হইতে A অবস্থায় যাইতে উহা পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে তাপ বর্জন করে। লক্ষ্য করা যায় যে, তাপ গ্রহণ ও বর্জন কালে বাষ্পের আয়তন স্থির থাকে। ধরা হইবে যে, উষ্ণতা পরিবর্তনে C_v-র কোন পরিবর্তন হয় না।

$$\text{দহনে মোট উৎপন্ন তাপ} = Q_1 = \int_{T_B}^{T_C} C_v dT = C_v(T_C - T_B)$$

$$\text{এবং মোট বর্জিত তাপ} = Q_2 = -\int_{T_D}^{T_A} C_v dT = C_v(T_D - T_A)$$

$$\text{অতএব এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা } \eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \quad \cdots \quad (11{\cdot}7)$$

বাস্তবে T_B, T_C ও T_D-কে সঠিকভাবে জানা যায় না—কেবলমাত্র ইহাদের আনুমানিক মূল্যায়ন সম্ভব। এজন্য আমরা AB ও CD রুদ্ধতাপ লেখ-দুইটির সাহায্য লইব। পেট্রল বাষ্প ও বায়ুর মিশ্রণকে আদর্শ গ্যাস মনে করিলে—

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \text{ এবং } T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$$

কার্যতঃ $V_A = V_D$ এবং $V_B = V_C$, এই কারণে

$$\frac{T_D}{T_C} = \frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \quad \cdots \quad (11\cdot8)$$

কিন্তু $\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$, এবং এই কারণে $\frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}$

$$\therefore \quad \eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = 1 - \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma-1} \quad (11\cdot9)$$

$\rho = V_A/V_B$ হয় রুদ্ধতাপ-প্রসারণ-অনুপাত (adiabatic expansion ratio)। ρ খুব বেশী হইলে—অর্থাৎ বায়ু প্রথমেই যথেষ্ট পরিমাণে সংনমিত হইলে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা বৃদ্ধি পাইবে। কিন্তু AB পর্যায়ে রুদ্ধতাপ-সংনমনের পর মিশ্রণের উষ্ণতা অত্যধিক বৃদ্ধি পাইলে দহনের পূর্বেই প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে বিস্ফোরণ ঘটিতে পারে। সেইজন্য ρ যথেচ্ছভাবে বৃদ্ধি করা চলিবে না। $\rho = 9$ (বিস্ফোরণ সীমার নিচে) এবং $\gamma = 1\cdot5$ (বায়ুর জন্য $\gamma = 1\cdot4$) ধরিলে অটো চক্রে পেট্রল এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হইবে,

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{9}\right)^{\cdot5} = \cdot67$$

অটো চক্রে পেট্রল এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা দেখা যাইতেছে 67%—স্টীম এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার চেয়ে অনেক বেশী। কিন্তু তৎসত্ত্বেও গৃহীত তাপ কম হওয়ায় পেট্রল এঞ্জিনে কার্যের পরিমাণ কম হইবে। অটো চক্রে প্রতিটি পর্যায়ে উৎক্রমনীয় পরিবর্তন অনুমান করা হইয়াছে। বাস্তবে অনুৎক্রমনীয়তার কারণে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা আরও কম হইবে।

উদাহরণ। 340°K উষ্ণতায় স্থির আয়তন অন্তর্দহন এঞ্জিনে জ্বালানী-গ্যাস ঢোকানো হইল। সংনমনের পর জ্বালানী-গ্যাসের উষ্ণতা 612°K। ঐ এঞ্জিনের রুদ্ধতাপ-প্রসারণ-অনুপাত কত? এঞ্জিনটির যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব কর। দহনের অব্যবহিত পরে জ্বালানীর উষ্ণতা 2040°K—এঞ্জিন প্রকোষ্ঠে সর্বোচ্চ চাপ কত? [$\gamma = 1\cdot4$]

প্রশ্ন অনুসারে $T_A = 340°K$, এবং $T_B = 612°K$

$$\text{রুদ্ধতাপ-প্রসারণ-অনুপাত} = \rho = \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B} = \left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$\therefore \quad \rho = \left(\frac{612}{340}\right)^{\frac{1}{\cdot 4}} = \left(\frac{612}{340}\right)^{2\cdot 5} = 4{\cdot}34$$

এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা $\eta = 1 - \left(1/\rho\right)^{\gamma - 1} = 1 - \left(\frac{1}{4{\cdot}3}\right)^{\cdot 4} = {\cdot}55$

অথবা $\eta = 55\%$

দহন-প্রকোষ্ঠে সর্বোচ্চ চাপ P_C এইভাবে হিসাব করা যায়—

$$\frac{P_C}{P_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma}$$

অথবা,

$$P_C = P_D\, \rho^{\gamma}$$

$$= P_A\left(\frac{T_D}{T_A}\right)\rho^{\gamma} = P_A\left(\frac{T_C}{T_B}\right)\rho^{\gamma}$$

$$= 1 \times \frac{2040}{612} \times (4{\cdot}34)^{1\cdot 4}$$

$= 26$ অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ার

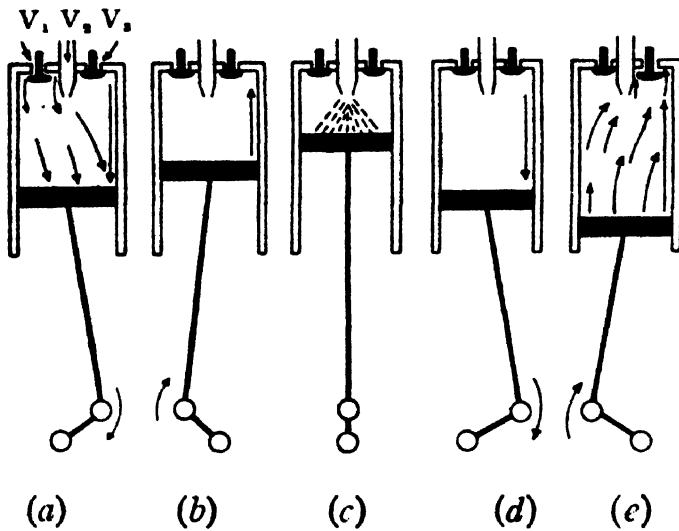
2. **ডিজেল এঞ্জিন** (Disel engine)—ডিজেল এঞ্জিনের গঠন ও যান্ত্রিক ব্যবস্থা পেট্রল এঞ্জিনেরই অনুরূপ—কেবলমাত্র সামান্য কয়েকটি পার্থক্য ছাড়া। সেই কারণে আমরা কেবলমাত্র ঐ বিশেষ পরিবর্তনগুলি সম্পর্কেই আলোচনা করিব।

(i) ডিজেল এঞ্জিনের ক্ষেত্রে সংনমনের পর বায়ুর চাপ যথেষ্ট বৃদ্ধি পায় বলিয়া দহন-প্রকোষ্ঠটি খুব মোটা পাতের হওয়া বাঞ্ছনীয়।

(ii) ডিজেল এঞ্জিনে পৃথক্ কোন 'স্পার্ক-প্লাগ'-থাকে না। সংনমিত বায়ুর উষ্ণতা জ্বালানী হিসাবে ব্যবহৃত ডিজেল তেলের জ্বলন উষ্ণতা (ignition temperature) অপেক্ষা বেশী হওয়ায় দহন কার্য শুরু করার জন্য স্পার্ক-প্লাগের প্রয়োজন হয় না।

(iii) পেট্রল এঞ্জিনের দুইটি ভাল্‌বের পরিবর্তে ডিজেল এঞ্জিনের দহন-প্রকোষ্ঠের মুখে তিনটি ভাল্‌ব থাকে। ইহাদের একটির সাহায্যে দহন-প্রকোষ্ঠে বায়ু প্রবেশ করে, দ্বিতীয়টির সাহায্যে জ্বালানী ডিজেল তেলকে ঐ প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করানো হয়। তৃতীয় ভাল্‌বটি হয় নির্গম ভাল্‌ব—ইহার সাহায্যে দগ্ধাবশিষ্ট বায়ু ও জ্বালানী দহন-প্রকোষ্ঠ হইতে বাহির হয়।

উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, পেট্রল এঞ্জিনের ক্ষেত্রে জ্বালানী হইতেছে বায়ু ও পেট্রল বাষ্পের মিশ্রণ, কিন্তু ডিজেল এঞ্জিনের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র ডিজেল তেল জ্বালানী হিসেবে ব্যবহৃত হয়—বায়ু ব্যবহার করা হয় ডিজেল তেলকে জ্বালাইবার প্রয়োজনে। পেট্রল এঞ্জিনে বায়ু ও পেট্রল বাষ্পের মিশ্রণ একই পথে একই সঙ্গে দহন-প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করে কিন্তু ডিজেল এঞ্জিনে বায়ু ও ডিজেল তেল পৃথক্ পথে ভিন্ন সময়ে দহন-প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করিয়া থাকে। এই দুইটি এঞ্জিনের মধ্যে সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ পার্থক্যটি হয় এই যে, পেট্রল এঞ্জিনে দহনের সময় মিশ্রণের আয়তন স্থির থাকে; কিন্তু ডিজেল এঞ্জিনে দহনের সময় প্রকোষ্ঠে চাপ অপরিবর্তিত থাকে।

কার্যপ্রণালী—ডিজেল এঞ্জিনে চারিটি পর্যায়ে দহন-প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে পিস্টনটি চলাফেরা করে।

চিত্র 11·10

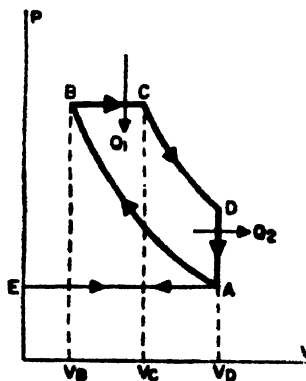
(i) **শোষণ ঘাত** (suction stroke)—প্রথমে জ্বালানী ভাল্‌ব V_2 ও নির্গম ভাল্‌ব V_3 উভয়েই বন্ধ থাকে এবং পিস্টনটি নিচের দিকে নামিতে থাকে। দহন-প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে চাপ হ্রাস পায় এবং সংনমিত বায়ু বোতল হইতে প্রবেশ ভাল্‌ব V_1-কে খুলিয়া দহন-প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করে (চিত্র 11·10*a*)। দহন-প্রকোষ্ঠে বায়ুর উষ্ণতা প্রায় 350°K এবং চাপ এক অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ারের কিছু বেশী।

(ii) **সংনমন ঘাত** (compression stroke)—তিনটি ভাল্‌বই এই

এই পর্যায়ে বন্ধ থাকে এবং পিস্টনটি উপরের দিকে চালিত হয়। দহন-প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে বায়ু সংনমিত হয় এবং বায়ুর চাপ ও উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় (চিত্র 11·10*b*)। এই পর্যায়ের শেষে দহন-প্রকোষ্ঠে বায়ুর চাপ প্রায় চৌত্রিশ অ্যাট্‌মস্‌ফিয়ারের মতো। জ্বালানী ভাল্‌ব V_2-কে খুলিয়া কিছু পরিমাণে জ্বালানী তেল (ডিজেল) দহন-প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে প্রবেশ করানো হয় (চিত্র 11·10*c*)।

(iii) **কার্যকরী ঘাত** (working stroke)—এই পর্যায়ের শুরুতেই উত্তপ্ত বায়ুর সংস্পর্শে আসার ফলে জ্বালানী ডিজেল তেলের দহন সম্পূর্ণ হয়। ডিজেল তেল এমনভাবে দহন-প্রকোষ্ঠে প্রবেশ করানো হয় যে, দহনের সময় প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে চাপ স্থির থাকে। দহনের পর প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে বায়ুর উষ্ণতা প্রায় 2000°K-এর কাছে পৌঁছায়। উত্তপ্ত বায়ু দ্রুত প্রসারিত হয় এবং পিস্টনটিকে নিচের দিকে ঠেলিতে থাকে (চিত্র 11·10*d*)।

(iv) **বিতাড়ন ঘাত** (scavenging stroke)—এই পর্যায়ে প্রথমেই নির্গম ভাল্‌ব V_3-কে খুলিয়া বায়ু ও ডিজেল বাষ্পের মিশ্রণ কিছু পরিমাণে বাহির হইয়া যায়। এই সময়ে ভাল্‌ব V_1 ও V_2 উভয়েই বন্ধ থাকে। দগ্ধাবশিষ্ট মিশ্রণ এইভাবে আংশিক বিতাড়নের পর পিস্টনটি উপরের দিকে অগ্রসর হইতে থাকে এবং দহন-প্রকোষ্ঠ হইতে ডিজেল বাষ্প ও বায়ুর মিশ্রণকে V_3 নির্গম পথে ঠেলিয়া বাহির করে (চিত্র 11·10*e*)।

পিস্টনটি পুনরায় নিচের দিকে নামিতে শুরু করে এবং পরবর্তী চক্র আরম্ভ হয়।

চিত্র 11·11

ডিজেল চক্রে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা—দহন-প্রকোষ্ঠের অভ্যন্তরে

পিস্টন চলাচলের সময় ত্বরণ ও ঘর্ষণ ইত্যাদি নানাবিধ কারণে ডিজেল এঞ্জিন অনুৎক্রমনীয় চক্রে কার্য করে। অনুৎক্রমনীয়তার কারণগুলি অনুপস্থিত ধরা হইলে পূর্ব বর্ণিত এঞ্জিন চক্রকে ডিজেল চক্র বলা হইবে। ডিজেল চক্রে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করিবার সময় বায়ুকে আদর্শ গ্যাস হিসাবে চিন্তা করা হইবে। সূচক চিত্রের সাহায্যে (চিত্র 11·11) ডিজেল চক্রের যথাযথ বর্ণনা দেওয়া হইল।

(i) $E \rightarrow A$, উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে স্থির চাপে বায়ুর আয়তন বৃদ্ধি। কার্যক্ষেত্রে ইহা ডিজেল এঞ্জিনের শোষণ ঘাতকে বুঝায়।

(ii) $A \rightarrow B$, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় আয়তন-সংনমন। ইহা ডিজেল এঞ্জিনের সংনমন ঘাত।

(iii) $B \rightarrow C$, স্থির চাপে ডিজেলের দহন ও বায়ুর আয়তন বৃদ্ধি।

(iv) $C \rightarrow D$, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় আয়তন-প্রসারণ। প্রকৃতপক্ষে ইহাই ডিজেল এঞ্জিনের কার্যকরী ঘাত।

(v) $D \rightarrow A$, উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে স্থির আয়তনে বায়ুর চাপ হ্রাস পাইয়াছে। প্রকৃতপক্ষে ইহা দহন-প্রকোষ্ঠ হইতে বায়ুর আংশিক বিতাড়ন বুঝায়।

(vi) $A \rightarrow E$, স্থির চাপে উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে বায়ুর আয়তন হ্রাস পাইয়াছে। কার্যক্ষেত্রে ইহাই ডিজেল এঞ্জিনের বিতাড়ন ঘাত।

যেহেতু (i) ও (vi) পরস্পরকে প্রতিবিহিত করিয়াছে (compensates) সেই কারণে এই দুইটি পর্যায়ে সম্পাদিত কার্য ও তাপ-বিনিময় সম্পর্কে কিছুই জানিবার চেষ্টা করিব না। অন্য চারিটি পর্যায়ের মধ্যে BC বরাবর কার্যকরী বস্তু স্থির চাপে তাপ গ্রহণ করে এবং DA বরাবর স্থির আয়তনে উহা তাপ বর্জন করে। AB ও CD লেখ কার্যকরী বস্তুর রুদ্ধতাপ পরিবর্তন নির্দেশ করে।

উষ্ণতা পরিবর্তনে C_p-র কোন পরিবর্তন হয় না ধরিয়া লইলে BC পথে মোট গৃহীত তাপ

$$Q_1 = \int_{T_B}^{T_C} C_p dT = C_p(T_C - T_B)$$

একইভাবে T_D ও T_A-এর মধ্যে C_v-র কোন পরিবর্তন হয় না ধরিয়া লইলে DA পথে মোট বর্জিত তাপ

$$Q_2 = -\int_{T_D}^{T_A} C_v dT = C_v(T_D - T_A)$$

∴ ডিজেল চক্রে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

$$= 1 - \frac{C_v(T_D - T_A)}{C_p(T_C - T_B)} \quad \cdots \quad (11 \cdot 10)$$

অন্তর্বর্তী অবস্থায় বায়ুর উষ্ণতা T_B, T_C, T_D জানা সম্ভব নয়, এই কারণে উপরের সমীকরণকে সরাসরি কাজে লাগাইয়া এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করা যাইবে না। এজন্য রুদ্ধতাপ লেখ AB ও CD-র সাহায্য লওয়া হইবে।

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}, \text{ এবং } T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$$

সমীকরণ (11·10)-এ উপরের সর্তগুলিকে কাজে লাগাইয়া এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা লেখা যাইতে পারে—

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\left[\left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} - \frac{T_B}{T_C}\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}\right]}{1 - \left(\frac{T_B}{T_C}\right)}$$

$$P_B = P_C \text{ বলিয়া } \frac{T_B}{T_C} = \frac{V_B}{V_C}$$

উপরের সমীকরণে এই মান বসাইলে—

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{(V_C/V_D)^{\gamma-1} - (V_B/V_C)(V_B/V_A)^{\gamma-1}}{1 - (V_B/V_C)}\right]$$

প্রসারণ অনুপাত $V_D/V_C = \rho_E$ এবং সংনমন অনুপাত $V_A/V_B = \rho_C$ ধরিলে উপরের সমীকরণটি হইবে,

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{(\rho_E)^{1-\gamma} - (\rho_E/\rho_C)(\rho_C)^{1-\gamma}}{1 - (\rho_E/\rho_C)}\right]$$

$$= 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{(\rho_E)^{-\gamma} - (\rho_C)^{-\gamma}}{(\rho_E)^{-1} - (\rho_C)^{-1}}\right] \quad \cdots \quad (11 \cdot 11)$$

ডিজেল এঞ্জিনের ক্ষেত্রে সংনমন অনুপাত ρ_O ইচ্ছামতো বাড়ানো যাইতে পারে। কেবলমাত্র বায়ুকে সংনমিত করা হয় বলিয়া পেট্রল এঞ্জিনের মতো এখানে কোন ঊর্ধ্বসীমা আরোপ করিতে হইবে না। কার্যক্ষেত্রে $\rho_O = 15$, $\rho_E = 5$, এবং $\gamma = 1.5$ ধরিলে η হইবে 64%-এর কাছে। অনুৎক্রমনীয়-তার কারণে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা আরো অনেক কম হইবে। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যাইতে পারে যে, ডিজেল ও অটো চক্রে সংনমন অনুপাত সমান হইলে শেষোক্ত ক্ষেত্রে এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা বেশী হইবে। ডিজেল এঞ্জিনে এই অনুপাতটিকে বাড়াইয়া এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা বাড়ানো হয়।

উদাহরণ। ডিজেল এঞ্জিনে রুদ্ধতাপ-প্রসারণ-অনুপাত $\rho_E = 12$। জ্বালানী দহনের পূর্বে ও অব্যবহিত পরে উহার উষ্ণতা যথাক্রমে 647°C ও 1751°C। এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব কর। [$\gamma = 1.40$]

প্রশ্ন অনুসারে $T_B = 647 + 273 = 920°K$

$$T_C = 1751 + 273 = 2024°K$$

ও $\rho_E = 12$

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{920}{2024} = \frac{\rho_E}{\rho_C}$$

$$\rho_C = \frac{12 \times 2024}{920} = 26.4$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{1.4}\left[\frac{\left(\frac{1}{12}\right)^{1.4} - \left(\frac{1}{26.4}\right)^{1.4}}{\left(\frac{1}{12}\right) - \left(\frac{1}{26.4}\right)}\right] = .74$$

অথবা $\eta = 74\%$.

11.7. হিমায়ক[5] (Refrigerator) :

আবদ্ধ স্থানকে যথেষ্ট পরিমাণে শীতল রাখাই হইতেছে হিমায়নের (refrigeration) মূল উদ্দেশ্য। কোন বস্তুকে ঐ স্থানে রাখিলে উহা স্বাভাবিক গলন, পচন ইত্যাদি হইতে রক্ষা পাইবে। প্রথমে ঐ স্থান হইতে ক্রমাগত তাপ অপসারণ করিয়া উহাকে আকাঙ্ক্ষিত উষ্ণতায় আনা যাইতে পারে। সেই অবস্থায় উষ্ণতর পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে ঐ স্থানে তাপ পরিবাহিত হইতে থাকিবে। ফলে স্থানটির উষ্ণতা স্থির রাখিতে গেলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে যে-হারে ঐ অংশে তাপ প্রবেশ করে উহা হইতে সেই একই হারে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে তাপ সরাইয়া দেওয়া প্রয়োজন হয়।

দ্বিতীয় সূত্র হইতে আমরা জানি যে, কোন শীতল উৎস হইতে স্বতঃপ্রণোদিত-ভাবে উষ্ণতর উৎসে তাপ যাওয়া সম্ভব নয়। এজন্য একটি যান্ত্রিক বন্দোবস্তের প্রয়োজন, যাহার সাহায্যে শীতল উৎস হইতে তাপ সংগ্রহ করিয়া উষ্ণতর উৎসে তাপ বর্জন করা সম্ভব হইবে—অবশ্য বাহির হইতে এই কারণে কার্য করিতে হইবে। এই যান্ত্রিক ব্যবস্থাকে হিমায়ক বলা হয়। হিমায়কের কার্যক্রম এঞ্জিনের কার্যক্রমের ঠিক বিপরীত।

হিমায়ক প্রস্তুত করিবার সময় আমাদের মূল লক্ষ্য হইবে যতদূর সম্ভব কম কার্য করিয়া যত অধিক পরিমাণে তাপ শীতল উৎস হইতে সংগ্রহ করা যাইতে পারে। শীতল উৎস হইতে সংগৃহীত তাপ ও হিমায়ক চালনার জন্য কার্যের অনুপাতকে হিমায়কের কৃতি-গুণাংক (coefficient of performance বা 'cop') বলা হয়। হিমায়কের কৃতি-গুণাংক—

$$\phi = \frac{\text{শীতল উৎস হইতে অপসারিত তাপ}}{\text{প্রয়োজনীয় কার্য}} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

শীতল উৎস (উষ্ণতা T_2) হইতে গৃহীত তাপ Q_2 এবং উষ্ণতর উৎসে (উষ্ণতা T_1) বর্জিত তাপ Q_1। এজন্য প্রয়োজনীয় কার্য $W = Q_1 - Q_2$।

কার্নো এঞ্জিন একটি উৎক্রমনীয় এঞ্জিন এবং সেই কারণে ইহাকে হিমায়ক হিসাবেও ব্যবহার করা যাইতে পারে। দুইটি তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্নো এঞ্জিন যে কার্য করে, হিমায়ক রূপে উহাকে ব্যবহার করিতে গেলে বাহির হইতে সেই একই কার্য করিতে হয়। যে-কোন দুইটি তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্নো এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতাই সর্বাধিক। অর্থাৎ একই পরিমাণে তাপ সংগ্রহ করিয়া কোন এঞ্জিনের পক্ষেই কার্নো এঞ্জিন অপেক্ষা অধিক কার্য করা সম্ভব হয় না (কার্নো সূত্র)। পক্ষান্তরে কোন শীতল উৎস হইতে নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ উষ্ণতর কোন উৎসে চালনা করিতে গেলে যে কার্য করিতে হইবে তাহা কার্নো হিমায়কের জন্য কার্যের চেয়ে কম হইতে পারে না। 6·13-অনুচ্ছেদে বর্ণিত প্রমাণ পদ্ধতি অনুসরণ করিয়া উপরের এই সিদ্ধান্তটি সহজেই প্রমাণ করা যাইতে পারে। আমরা এখানে এনট্রপি সূত্রের সাহায্যে ইহা প্রমাণ করিব।

কার্নো এঞ্জিন অথবা হিমায়কের ক্ষেত্রে $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ এবং সেই কারণে কার্নো হিমায়কের কৃতি গুণাংক

$$\phi_0 = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

দেখা গেল, হিমায়কের কৃতি-গুণাংক 1-এর চেয়ে বেশী হইতে পারে। এক্ষণে কার্নো হিমায়কের একটি চক্রে T_2 উষ্ণতার উৎস হইতে Q_2 তাপ গৃহীত হইয়াছে এবং T_1 উষ্ণতার উৎসে Q_2+W_1 তাপ বর্জন করা হইয়াছে। হিমায়কে ব্যবহৃত তাপ সংগ্রাহক (refrigerant) আবর্তন অন্তে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়া আসে। সুতরাং হিমায়কের প্রতিটি চক্রে বিশ্বের মোট এনট্রপির পরিবর্তন—

$$\frac{Q_2+W}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}\geq 0$$

অথবা $$W-Q_2\left(\frac{T_1}{T_2}-1\right)\geq 0$$

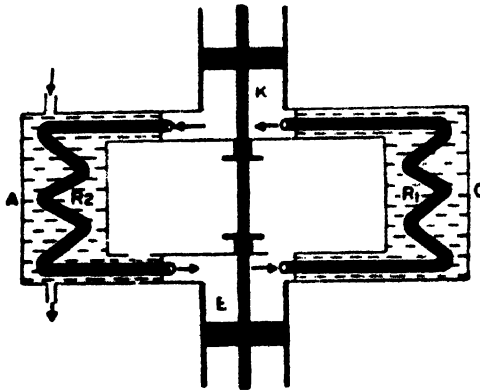
বা $$W\geq Q_2\left(\frac{T_1-T_2}{T_2}\right)$$

$$\therefore\quad W_{min}=Q_2\left(\frac{T_1-T_2}{T_2}\right)=\frac{Q_2}{\phi_C}\quad \text{অথবা}\quad \phi_C=\frac{Q_2}{W_{min}}$$

অতএব দেখা গেল যে, কার্নো হিমায়কের চেয়ে অধিকতর কৃতি-গুণাংক সম্পন্ন অন্য কোন হিমায়ক থাকিতে পারে না। লক্ষ্য করিয়াছি যে, তাপ-সংগ্রাহক বা refrigerant-এর প্রকৃতি যাহাই হউক না কেন, কার্নো হিমায়কের কৃতি-গুণাংক কেবলমাত্র তাপীয় উৎসদ্বয়ের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। কিন্তু শুধুমাত্র হিমায়কের কৃতি-গুণাংক বেশী হইলেই চলিবে না সেই সঙ্গে যাহাতে যথেষ্ট পরিমাণে তাপ অপসারণ করা যায় সেদিকেও দৃষ্টি দিতে হইবে। সেই কারণে স্বাভাবিক উষ্ণতায় দ্রুত হারে বাষ্পীভবন হয় এরূপ কোন তরল পদার্থকে হিমায়নের কার্যে ব্যবহার করা হয়। তরলের বাষ্পচাপ খুব বেশী হইলে তবেই দ্রুত বাষ্পীভবন হইতে পারে। বাষ্পীভবনের সময় যে বস্তু বা স্থানকে শীতল করিতে হইবে তাহা হইতে বাষ্পীভবনের লীন তাপ গ্রহণ করা হয়—ফলে উহার উষ্ণতা হ্রাস পায়। এইজন্য ব্যবহৃত তরলের লীন তাপ বেশী হওয়া বাঞ্ছনীয়। সকল দিক বিবেচনা করিয়া হিমায়নের জন্য অ্যামোনিয়া অথবা কার্বন ডাই-অক্সাইড ব্যবহার করা হয়। অনুৎক্রমনীয়তার কারণগুলি সম্পূর্ণভাবে দূর করা কখনই সম্ভব নয়। সেক্ষেত্রে ঐ কারণগুলির সঙ্গে refrigerant-এর প্রকৃতির উপরও হিমায়কের কৃতি-

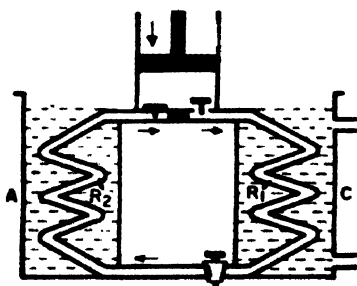
গুণাংক নির্ভর করিয়া থাকে। কার্যক্ষেত্রে অ্যামোনিয়া ব্যবহার করা লাভজনক। একটি অসুবিধা হইতেছে এই যে, ইহা বাষ্প হিসাবে বাহির হইলে অন্যান্য যন্ত্রাংশের ক্ষয় সাধন করে।

11·8. বাষ্প শোষক হিমায়ক বা ফ্রিজিডেয়ার (Vapour compression refrigerator or frigidaire) :

কার্নো হিমায়কের একটি আবর্তনে refrigerant দুইটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার তাপীয় উৎসের সঙ্গে তাপ বিনিময় করে। Refrigerant একই পাত্রের মধ্যে থাকিয়া তাপ গ্রহণ ও তাপ বর্জন করিতে গেলে ঐ পাত্রটিকেও পর্যায়ক্রমে শীতল ও উত্তপ্ত করিতে হইবে। ইহা সময় সাপেক্ষ এবং এজন্য অযথা শক্তির অপচয় হয়। ভিন্ন উষ্ণতার দুইটি পাত্রের মধ্যে থাকা সময়ে refrigerant তাপ বিনিময় করিলে এই অসুবিধা দূর হইবে। হিমায়কের কার্য পদ্ধতি স্থির করিবার সময়ে এই বিষয়েও লক্ষ্য রাখা হইবে।

চিত্র 11·12

হিমায়কের মূল কাঠামো চিত্র (11·12)-এ দেখানো হইয়াছে। লবণোদক (brine) ভর্তি পাত্র C-তে ডুবানো একটি সর্পিল নল R_1। অন্য একটি পাত্র A-তে, একটি পথে ক্রমাগত জল প্রবেশ করে এবং অন্য পথে উহা বাহির হইয়া যায়। ঐ পাত্রে ডুবানো দ্বিতীয় একটি সর্পিল নল R_2। এই দুইটি সর্পিল নলের মধ্যে এক দিকে থাকে প্রসারণ স্তম্ভক (expansion cylinder) E এবং অন্য দিকে থাকে সংনমন স্তম্ভক (compression cylinder) K। অ্যামোনিয়া অথবা কার্বন ডাই-অক্সাইড বাষ্প K-তে

সংনমিত হওয়ার ফলে R_2-র প্রবেশ মুখে ভাল্‌বটিকে ঠেলিয়া উহার অভ্যন্তরে প্রবেশ করে। সংনমিত বাষ্পের চাপ ও উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। উচ্চ চাপে উত্তপ্ত বাষ্প R_2-র ভিতর অগ্রসর হইবার সময় বাহিরে ঠাণ্ডা জলের সংস্পর্শে আসে এবং সহজেই তরলে রূপান্তরিত হয়। এই সময়ে বাষ্প লীন তাপ বর্জন করে এবং পাত্র A-তে প্রবাহিত জল ঐ তাপ গ্রহণ করিয়া বাহির হইয়া আসে। তরল অবস্থায় refrigerant প্রসারণ স্তম্ভক E-তে প্রবেশ করে—ঐ পাত্রে বায়ুর চাপ খুব কম। এখানে তরল আংশিক ভাবে বাষ্পীভূত হয় এবং উহার উষ্ণতা হ্রাস পায় (বাকি অংশ হইতে লীন তাপ গ্রহণ করিয়া এই বাষ্পীভবন সম্ভব হয়)। শীতল তরল refrigerant এবং উহার বাষ্প R_1 নলে প্রবেশ করে এবং বাহিরের লবণোদক হইতে প্রয়োজনীয় তাপ গ্রহণ করিয়া বাষ্পীভূত হয়। ঐ বাষ্প পরে K-তে প্রবেশ করে এবং হিমায়কের পরবর্তী চক্র শুরু হয়।

যান্ত্রিক সুবিধার কারণে, হিমায়কে প্রসারণ স্তম্ভকটিকে বাদ দেওয়া হয়। ইহার পরিবর্তে R_2 হইতে R_1-এ প্রবেশ করিবার পথে তরল refrigerant একটি নিয়ন্ত্রিত ভাল্‌বের (regulating valve) মধ্য-দিয়া অগ্রসর হয়—ইহার ফলে আংশিক বাষ্পীভবন হয় এবং তরলের উষ্ণতা হ্রাস পায়। যান্ত্রিক ব্যবস্থার এই পরিবর্তন চিত্র (11·13)-এ দেখানো

চিত্র 11·13

হইয়াছে। এই ব্যবস্থায় হিমায়কের কৃতি-গুণাংক কিছুটা হ্রাস পায়—যান্ত্রিক সুবিধার তুলনায় অতিরিক্ত ব্যয় খুবই সামান্য। উল্লেখ করা যায় যে, কার্নো হিমায়কে refrigerant যে উৎস হইতে তাপ গ্রহণ করে এবং যে উৎসে তাপ বর্জন করে তাহাদের দুইয়েরই তাপগ্রাহিতা অসীম ধরা হইয়াছে। কিন্তু কার্যক্ষেত্রে পাত্র C-তে নির্দিষ্ট পরিমাণ লবণোদক থাকায় তাপ বর্জনে

উহার উষ্ণতা হ্রাস পায়। ইহার ফলে হিমায়ক চালনার জন্য প্রয়োজনীয় কার্য কিছু বেশী হইবে।

মনে করি, যে উৎস হইতে তাপ গ্রহণ করা হইতেছে তাহার উষ্ণতার পরিবর্তন হইয়াছে। ঐ উৎস হইতে Q তাপ অপসারিত হইয়াছে, শুরুতে এবং শেষে উহার এন্‌ট্রপি ধরা যাক যথাক্রমে S_1 ও S_2।

বাহির হইতে W কার্য করা হইল। যে পাত্রে তাপ বর্জন করা হয় তাহার উষ্ণতা T_1 ধরিলে এন্‌ট্রপি সূত্র অনুসারে বিশ্বের মোট এন্‌ট্রপির পরিবর্তন,

$$\frac{W+Q}{T_1}-(S_1-S_2)\geq 0$$

অথবা $W \geq T_1(S_1-S_2)-Q$

বা, $W_{min}=T_1(S_1-S_2)-Q$

উৎসের উষ্ণতা স্থির থাকিলে যে কার্য করিতে হইত ইহা তাহার চেয়ে বেশী, কারণ-

$$S_1-S_2=\int\frac{\delta Q}{T} > \frac{Q}{T}$$

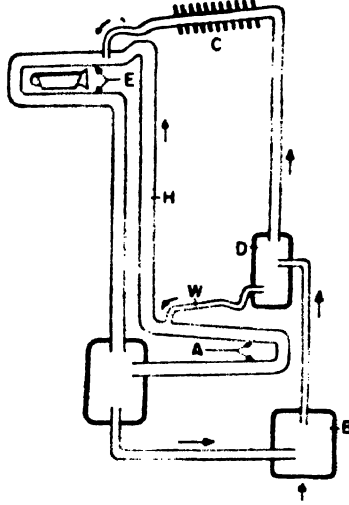
উৎস হইতে স্থির চাপে তাপ গ্রহণ করা হইলে $Q=H_1-H_2$ এবং এই সময়ে প্রয়োজনীয় কার্য—

$$W_{min}=T(S_1-S_2)-(H_1-H_2)$$

H_2 ও H_1 উৎস হইতে স্থির চাপে তাপ শোষণের পূর্বে এবং পরে refrigerant-এর মোট তাপ বা এন্‌থ্যালপি। হিমায়কে ব্যবহৃত refrigerant-এর মোলিয়ার চিত্রের সাহায্যে হিমায়ক চালনার জন্য প্রয়োজনীয় কার্য এবং ঐ সঙ্গে হিমায়কের কৃতি-গুণাংক হিসাব করা যায়।

11.9. বাষ্প-শোষক হিমায়ক অথবা ইলেকট্রোলাক্স (Vapour absorption or electrolux refrigerator) :

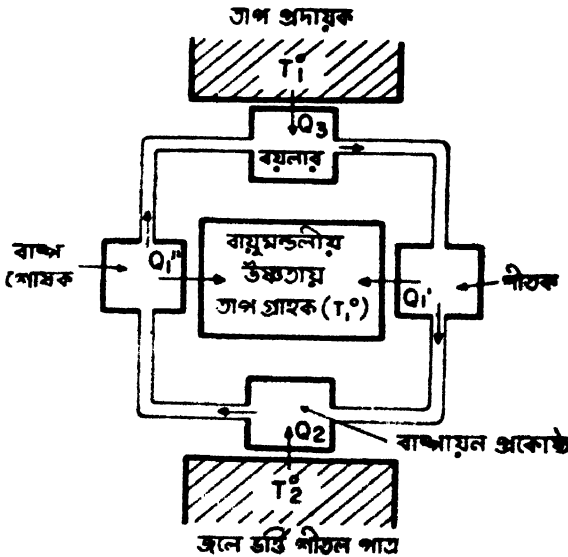
উপরের বর্ণিত বাষ্প-সংনমক হিমায়কের (vapour compression refrigereator) একটি অসুবিধা এই যে, পর্যায়ক্রমে refrigerant বাষ্পকে সংনমন স্তম্ভকের মধ্যে টানিয়া আনিতে এবং পরে ঐ বাষ্পকে সংনমিত করিতে পিস্টনটি স্তম্ভকের মধ্যে ওঠা-নামা করে। এই অবস্থায় ঘর্ষণের

কারণে উৎপন্ন তাপ যাহাতে কম হয় সেজন্য স্তম্ভকের অন্তর্ভাগ ও পিস্টন গাত্র কিছুদিন অন্তর 'গ্রিজ' মাখাইয়া তৈলাক্ত রাখিতে হয়। উপরন্তু যে পাত্রকে শীতল করা হইতেছে তাহার উষ্ণতা স্থির রাখিতে একটি স্বয়ংক্রিয় ব্যবস্থা থাকে। উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবার মুখে মোটরটি চলিতে থাকে এবং উষ্ণতা

চিত্র 11·14

হ্রাস পাইবার মুখে মোটরটি বন্ধ হয়। ফলে, এই ধরনের হিমায়ক চলাকালে ক্রমান্বয়ে মোটর চালু ও বন্ধ হওয়ার সময়ে উদ্ভূত 'স্পার্কের' কারণে পার্শ্ববর্তী স্থানে রেডিওতে অনভিপ্রেত শব্দ হয়। বাষ্প-শোষক হিমায়কে এই অসুবিধাগুলি দূর করা হইয়াছে। এখানে বাড়তি কোন মোটরের প্রয়োজন হয় না। চিত্র (11.14)-এর সাহায্যে বাষ্প-শোষক হিমায়কের কার্য পদ্ধতি বুঝানো যাইবে।

বয়লার B-তে গাঢ় অ্যামোনিয়া দ্রবণকে উত্তপ্ত করিবার ফলে অ্যামোনিয়া গ্যাস ও জলীয় বাষ্প নলের মধ্যে অগ্রসর হইয়া অবশেষে পাত্র D-তে প্রবেশ করে। এই পাত্রটিকে বাহির হইতে পাখা চালাইয়া ঠাণ্ডা রাখার দরুন জলীয় বাষ্প ঘনীভূত হয় এবং ঐ জল W নলের সাহায্যে বাষ্প-শোষক প্রকোষ্ঠ A-তে উপর হইতে প্রবেশ করে। অ্যামোনিয়া গ্যাস জলীয় বাষ্প মুক্ত হওয়ার পর উপরের দিকে অগ্রসর হয় এবং শীতক নল (condenser) C-তে তরলীভূত হয়। শীতক নলটিকে বাহির হইতে পাখা চালাইয়া শীতল করা

হয়। তরল অ্যামোনিয়া বাষ্পায়ন প্রকোষ্ঠ (evaporator) E-তে প্রবেশ করে এবং একই সঙ্গে H নলের মধ্য দিয়া হাইড্রোজেন গ্যাস ঐ প্রকোষ্ঠে ঢোকে। এই প্রকোষ্ঠে তরল অ্যামোনিয়া পুনরায় অ্যামোনিয়া বাষ্পে রূপান্তরিত হয়। এই সময়ে প্রকোষ্ঠের বাহিরে রাখা পাত্রস্থিত জল হইতে বাষ্পীভবনের লীন তাপ গ্রহণ করিবার ফলে ঐ জল ক্রমাগত শীতল হইতে থাকে এবং অবশেষে উহা বরফে পরিণত হয়। হাইড্রোজেন গ্যাসের উপস্থিতিতে সহজে বাষ্পায়ন সম্ভব হয়। বাষ্পায়ন প্রকোষ্ঠ হইতে অ্যামোনিয়া বাষ্প ও হাইড্রোজেন বাষ্প-শোষক প্রকোষ্ঠ (absorber) A-তে প্রবেশ করিবার সময় ঐ প্রকোষ্ঠে উপর হইতে আসা জলে ধৌত হয়। অ্যামোনিয়া সহজে দ্রবীভূত হয়, কিন্তু হাইড্রোজেন গ্যাস ঐ প্রকোষ্ঠ হইতে বাহির হইয়া পুনরায় H নলে প্রবেশ করে এবং বারংবার একই হাইড্রোজেন বাষ্পায়নের কার্যে ব্যবহৃত হইতে থাকে। দ্রবীভূত অ্যামোনিয়া বয়লারে চলিয়া আসে এবং পরবর্তী চক্রটি শুরু হয়।

লক্ষ্য করা যায় যে, ইলেকট্রোলাক্স হিমায়কে অ্যামোনিয়া দুইটি পৃথক্ উষ্ণতায় তাপ গ্রহণ করে এবং একই উষ্ণতায় দুইটি পাত্রে তাপ বর্জন করে।

চিত্র 11·15

প্রথমে বয়লারে (উষ্ণতা T_1) উত্তপ্ত হওয়ার সময় অ্যামোনিয়া Q_3 তাপ গ্রহণ করিবে এবং পরে বাষ্পায়ন প্রকোষ্ঠে (উষ্ণতা T_2) বাষ্পীভবনের জন্য গৃহীত

তাপ Q_2। শীতক নলে এবং বাষ্প-শোষক প্রকোষ্ঠে তাপ বর্জন করা হয়। প্রথম ক্ষেত্রে বায়ুমণ্ডলে এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে জলে এই তাপ বর্জন করা হইয়া থাকে। বায়ু মণ্ডলে (উষ্ণতা T_1) বর্জিত তাপ Q_1' এবং জলে (উষ্ণতা T_1) বর্জিত তাপ Q_1'' লিখিলে মোট বর্জিত তাপ $Q_1 = Q_1' + Q_1''$।

এক্ষেত্রে বাহির হইতে সরাসরি কোন যান্ত্রিক কার্য করা হয় না। এই কারণে

$$Q_3 + Q_2 = Q_1$$

ইলেকট্রোলাক্স হিমায়কে বাহির হইতে সরাসরি কার্য করার পরিবর্তে তাপ সরবরাহ করা হইতেছে (বিদ্যুৎ পাঠাইয়া এই তাপ সৃষ্টিতে কার্য করিতে হইবে)। এক্ষেত্রে হিমায়কের কৃতি-গুণাংক—

$$\phi = \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_3} - 1 = \frac{Q_1' + Q_1''}{Q_3} - 1$$

এই হিমায়কের মূল কার্যক্রম চিত্র (11·15)-এ দেখানো হইল।

প্রশ্নমালা

1. পর্যায়ক্রমে আবর্তিত বাষ্পীয় (স্টীম) এঞ্জিনের বর্ণনা দাও এবং ইহার কার্য পদ্ধতি বুঝাইয়া বল। ঐ এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতার হিসাব দাও।

2. দুইটি তাপীয় উৎসের মধ্যে কার্নো ও র‍্যাঙ্কিন চক্রে আবর্তিত বাষ্পীয় এঞ্জিনের কার্য প্রণালীর পার্থক্য আলোচনা কর। দুইটি ক্ষেত্রেই T-S লেখ অঙ্কন কর। কার্নো চক্রে বাষ্পীয় এঞ্জিন চালনা করা বাস্তবে অসুবিধাজনক কেন বুঝাইয়া দাও।

3. অন্তর্দহন এঞ্জিন বলিতে কি বুঝ? বাষ্পীয় এঞ্জিনের সঙ্গে ইহার মূল প্রভেদ কোথায়? অটো চক্রে আবর্তিত অন্তর্দহন এঞ্জিনের মূল কার্য পদ্ধতি বর্ণনা কর। ঐ এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব কর এবং ইহার সর্বোচ্চ সীমা সম্পর্কে আলোকপাত কর।

4. ডিজেল এঞ্জিনের কার্যক্রম বর্ণনা কর এবং উহার যান্ত্রিক-দক্ষতার হিসাব দাও। অন্তর্দহন এঞ্জিন হিসাবে অটো ও ডিজেল চক্রে আবর্তিত এঞ্জিনের মধ্যে কোন্‌টি বেশী লাভজনক বলিয়া মনে কর?

5. স্থির আয়তনে দহন কার্য সম্পন্ন হয় এরূপ একটি অন্তর্দহন এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব কর।

6. নির্দিষ্ট চাপে দহন সম্পূর্ণ হয় এরূপ একটি অন্তর্দহন এঞ্জিনের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব কর।

7. ডিজেল ও অটো চক্রে মূল পার্থক্য কি ? ইহাদের যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব করিয়া তুলনামূলক বিচার কর।

8. ডিজেল এঞ্জিনের রুদ্ধতাপ-সংনমন-অনুপাত $\rho_C = 17$ এবং রুদ্ধতাপ-প্রসারণ-অনুপাত $\rho_E = 5$; $\gamma = 1{\cdot}4$। এঞ্জিনটির যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব কর।

9. ডিজেল এঞ্জিনে দহনের পূর্বে এবং পরে উষ্ণতা যথাক্রমে $915°K$ ও $2040°K$; এবং রুদ্ধতাপ-প্রসারণ-অনুপাত $\rho_E = 12{\cdot}6$, এঞ্জিনটির যান্ত্রিক-দক্ষতা হিসাব কর। পেট্রল বাষ্প ও বায়ু মিশ্রণের ক্ষেত্রে স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপের অনুপাত $1{\cdot}39$।

10. বাষ্প-সংনমক হিমায়ক বা ফ্রিজিডেয়ারের কার্য পদ্ধতি বুঝাইয়া বল।

11. বাষ্প-শোষক হিমায়ক বা ইলেকট্রোলাক্সের কার্য পদ্ধতি বর্ণনা কর।

দ্বাদশ পরিচ্ছেদ

বিকিরণ (Radiation)

12·1. তাপ বিকিরণ ও বিকীর্ণ তাপের প্রকৃতি (Heat radiation and nature of radiant heat) :

তাপ সঞ্চালনের তিনটি পদ্ধতির মধ্যে পরিবহন (conduction) ও পরিচলন (convection)-এর ক্ষেত্রে জড় মাধ্যম আবশ্যক হয় এবং এই দুই পদ্ধতিতে তাপ সঞ্চালনে মাধ্যমের উষ্ণতার পরিবর্তন হয়। কোন জড় মাধ্যমের উপস্থিতি ব্যতীত অথবা কোন জড় মাধ্যম উপস্থিত থাকিলে তাহার উষ্ণতার পরিবর্তন ব্যতীত* একস্থান হইতে অন্যস্থানে তাপ সঞ্চালনের পদ্ধতিকে 'বিকিরণ' বা 'তাপ বিকিরণ' বলা হয়। প্রাত্যহিক জীবনের অভিজ্ঞতায় আমরা দেখিতে পাই যে, সূর্য হইতে তাপ পৃথিবী-পৃষ্ঠে আসিয়া পৌঁছায়। পৃথিবী হইতে কিছুদূর পর্যন্ত বায়ুমণ্ডল বিস্তৃত তার পরেই অসীম শূন্য (vacuum)—এই শূন্য স্থান অতিক্রম করিয়া তাপ রশ্মি ভূপৃষ্ঠে আসিয়া আপতিত হইতেছে। একটি জ্বলন্ত বায়ুশূন্য বৈদ্যুতিক বাল্‌বের সম্মুখে কোন বস্তু রাখিলে উহা উত্তপ্ত হইয়া উঠিবে। বাল্‌ব হইতে আসা বিকীর্ণ তাপ ঐ বস্তু শোষণ করার ফলে ইহা সম্ভব হয়। বরফের তৈয়ারী লেন্সের সাহায্যে সূর্য হইতে আসা তাপরশ্মিকে লেন্সের ফোকাসে কেন্দ্রীভূত করা যাইতে পারে—ঐ ফোকাসে কালো বাল্‌ব-যুক্ত একটি থার্মোমিটার রাখিলে উষ্ণতার পাঠ বৃদ্ধি পাইবে—অথবা সহজ দাহ্য কোন বস্তু রাখিলে তাহা জ্বলিয়া উঠিবে। এ ক্ষেত্রে জড় মাধ্যম বরফ বিকীর্ণ তাপ শোষণ করে না বলিয়া উহার উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না।

বিকীর্ণ তাপের বৈশিষ্ট্য হইতেছে—(i) ইহা শূন্য স্থান অতিক্রম করিয়া যাইতে পারে, (ii) কোন বস্তু যদি বিকীর্ণ তাপ শোষণ করে তবে উহার উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়, (iii) কোন জড় বস্তু যদি বিকীর্ণ তাপকে শোষণ না করে

---

* প্রকৃতপক্ষে—কোন জড় মাধ্যম উপস্থিত থাকিলে তাহার উষ্ণতার সামান্ত পরিবর্তন হইতেও পারে। পরিবহণ ও পরিচলনের ক্ষেত্রে মাধ্যম যেমনই হউক না কেন, উৎস হইতে যে-কোন দিকে যতই দূরে পাওয়া যায় ততই উষ্ণতা ক্রমাগত কমিতে থাকে (monotonic decrease of temperature with distance)। বিকিরণের বেলায় ইহা নাও হইতে পারে—যেমন, সূর্য হইতে বিকিরণ আসিতেছে কিন্তু উপরস্থ বায়ুর উষ্ণতা অপেক্ষা ভূ-পৃষ্ঠের উষ্ণতা বেশী।

তবে সেক্ষেত্রে বিকীর্ণ তাপ আপতিত হইলে বস্তুটির উষ্ণতার কোন তারতম্য হইবে না। বিকীর্ণ তাপের ন্যায় আলোক রশ্মিও শূন্যের ভিতর দিয়া এক স্থান হইতে অন্য স্থানে যায়। প্রকৃতপক্ষে সূর্যের পূর্ণ গ্রহণের সময় একই সঙ্গে পৃথিবীপৃষ্ঠে আলোক ও তাপ আসা বন্ধ হয়। অনুমান করা যাইতে পারে যে, বিকীর্ণ তাপ (radiant heat) আলোকের বেগে শূন্যের ভিতর দিয়া সঞ্চালিত হয়। নিম্নে কয়েকটি পরীক্ষার সাহায্যে আলোক রশ্মি ও বিকীর্ণ তাপের প্রকৃতিগত সাদৃশ্য বা সমধর্মিতা দেখানো গেল।

(*a*) দুইটি অধিবৃত্তীয় দর্পণকে (parabolic mirror) পরস্পরের মুখোমুখি রাখিয়া একটির ফোকাসে আলোক উৎস রাখিলে প্রতিফলনের ফলে দ্বিতীয় দর্পণের ফোকাসে ঐ আলোক উৎসের প্রতিবিম্ব সৃষ্টি হইবে। এই প্রতিবিম্ব একটি পর্দার উপর প্রত্যক্ষ করা যাইতে পারে। ঐ পরীক্ষায় আলোক উৎসটির পরিবর্তে একটি উত্তপ্ত বস্তু প্রথম দর্পণের ফোকাসে এবং দ্বিতীয় দর্পনের ফোকাসে পর্দার পরিবর্তে একটি কালো বাল্‌ব-যুক্ত থার্মোমিটার রাখিলে দেখা যায় যে, থার্মোমিটারে উষ্ণতার পাঠ বৃদ্ধি পাইয়াছে। কোন সহজ দাহ্য পদার্থ দ্বিতীয় দর্পণের ফোকাসে রাখিলে উহা জ্বলিতে থাকিবে। বিকীর্ণ তাপ আলোক রশ্মি প্রতিফলনের নিয়মগুলি অনুসরণ করিবার ফলে ইহা সম্ভব হয়।

(*b*) একটি উত্তল লেন্সের (convex lens) সম্মুখে ফোকাস দূরত্বের বাহিরে একটি আলোক উৎস রাখিলে লেন্সের অপর পার্শ্বে পর্দার উপর প্রতিবিম্ব গঠন করা যায়। আলোক উৎসের পরিবর্তে একটি উত্তপ্ত বস্তুকে ঐ স্থানে রাখিয়া পর্দার জায়গায় কালো বাল্‌ব-যুক্ত একটি থার্মোমিটার রাখিলে উষ্ণতার পাঠ বৃদ্ধি পাইবে। অনুমান করা যায়, লেন্সের ভিতর দিয়া যাইবার সময় তাপরশ্মি আলোক প্রতিসরণের নিয়ম মানিয়া চলে।

আলোকের সহিত বিকীর্ণ তাপের প্রকৃতিগত সাদৃশ্য বা সমধর্মিতা সংক্রান্ত অন্যান্য পরীক্ষার উল্লেখ না করিয়া সাধারণ ভাবে বলা যায় আলোক রশ্মি ও বিকীর্ণ তাপ অভিন্ন। ইহাদের মধ্যে প্রকৃতিগত সাদৃশ্য থাকা সত্ত্বেও গুণগত পার্থক্য বর্তমান। আলোক রশ্মি বলিতে আমরা দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোকে (visible light) বুঝি—যাহা কোন বস্তুর উপর আপতিত হইলে বস্তুটি দৃষ্টিগোচর হয়। আমরা জানি, দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক প্রকৃতপক্ষে তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ (electromagnetic wave) এবং এই ক্ষেত্রে তরঙ্গদৈর্ঘ্য আনুমানিক 8000 A° হইতে 4000 A°-এর মধ্যে সীমাবদ্ধ (1 A° $=10^{-8}$ cm)।

তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গের তরঙ্গদৈর্ঘ্য অথবা উহার কম্পাঙ্কের উপর ($c = \nu\lambda$, c = তরঙ্গের গতিবেগ, ν = কম্পাঙ্ক এবং λ = তরঙ্গদৈর্ঘ্য) তরঙ্গের ভেদ্যতা (penetrability), বর্ণ (দৃষ্টিগ্রাহ্য অংশের জন্য) ও অন্যান্য গুণ নির্ভর করিয়া থাকে। লাল বর্ণের আলোকের তরঙ্গদৈর্ঘ্য 7000 A° অংশে কিন্তু বেগ্‌নী আলোর তরঙ্গদৈর্ঘ্য 4000 A°-এর কাছাকাছি। বেতার তরঙ্গ বায়ুমণ্ডলকে ভেদ করিতে পারে না, কিন্তু সূর্য হইতে আলোক ও বিকীর্ণ তাপ বায়ুমণ্ডলকে ভেদ করিয়া পৃথিবীতে আসিতেছে। প্রকৃতিগত দিক হইতে বিচার করিলে ইহারা সকলেই তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ, কিন্তু ইহাদের তরঙ্গদৈর্ঘ্য পৃথক্। তরঙ্গদৈর্ঘ্য হ্রাস পাওয়ার সঙ্গে সাধারণতঃ ভেদ্যতা বৃদ্ধি পায়।

তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ কেবলমাত্র দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোকের মধ্যেই সীমিত নয়—ইহার উভয় দিকে (অর্থাৎ দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক তরঙ্গদৈর্ঘ্যের চেয়ে বড় এবং ছোট তরঙ্গদৈর্ঘ্যে) তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum বিস্তৃত। এই তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum-এর একটি ক্ষুদ্র অংশমাত্র দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক এবং অনুরূপ আর একটি ক্ষুদ্র অংশ বিকীর্ণ তাপকে বুঝায়। তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum-এর এই অংশ (radiant heat) কোন বস্তুর উপর আপতিত হইলে তরঙ্গ হইতে শক্তি শোষণ করিয়া সরাসরি ঐ বস্তুর আন্তর-শক্তি ও উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum এর অন্য অংশ পদার্থের উপর পড়িলে সরাসরি তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হইবে না।

12·2. তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গের শ্রেণীবিভাগ (Classification of electromagnetic spectrum) :

সাদা আলো—যেমন সূর্য হইতে আগত আলোক রশ্মি, একটি প্রিজমের মধ্য দিয়া প্রসারিত হইবার সময়ে কয়েকটি ভিন্ন ভিন্ন বর্ণে বিচ্ছুরিত হইয়া থাকে। বিভিন্ন বর্ণের এই সমষ্টিকে বর্ণালী (spectrum) বলে। বর্ণালীর দুই প্রান্তে থাকে লাল এবং বেগ্‌নী বর্ণ। এই বর্ণালীর বাহিরে দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক থাকে না। বেগ্‌নী অংশের বাহিরে থাকে অতিবেগ্‌নী (ultraviolet) আলোক রশ্মি। ইহা আমাদের চোখে কোন প্রতিক্রিয়া সৃষ্টি করে না কিন্তু photographic film-এর উপর বিক্রিয়া ঘটায়। তেমনি লাল অংশের বাহিরে থাকে অবলোহিত (infra-red) অংশ। এই অংশে তরঙ্গদৈর্ঘ্য 8000 A° অপেক্ষা বেশী কিন্তু ·01 cm অপেক্ষা কম। আমাদের

চোখ এই রশ্মিতে সংবেদনশীল (sensitive) নয়। বর্ণালীর লাল অংশের পাশ ঘেঁষিয়া কালো বাল্‌ব-যুক্ত একটি থার্মোমিটার ধরিলে উহা সহজেই উত্তপ্ত হইয়া উঠিবে। তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum-এর এই অবলোহিত অংশ বস্তুর উপর আপতিত হইলে উহা সরাসরি তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হয়। উল্লেখ করা যায় যে, সূর্যের আলোতে দাঁড়াইলে যে উত্তাপ পাওয়া যায় তাহা মুখ্যতঃ এই অবলোহিত অংশের জন্য। তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum-এর এই অংশটিকে বিকীর্ণ তাপ বলিয়া চিহ্নিত করা হয়। তরঙ্গদৈর্ঘ্য অনুসারে তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum-এর শ্রেণীবিভাগ করা যায়। নিম্নে spectrum-এর বিভিন্ন অংশের নামকরণ এবং আনুমানিক তরঙ্গদৈর্ঘ্যের জন্য একটি সারণী দেওয়া হইল। ঐ সারণীর চতুর্থ স্তম্ভে (column) উৎসের নাম উল্লেখ করা হইয়াছে।

সারণী 12·1 : তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum

তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ × cms (wave length)	$\log_{10}\lambda$	নামকরণ (nomenclature)	উৎস (generation)
$\lambda \leqslant 10^{-9}$	−12 ~ −9	γ-রশ্মি (গামা-রশ্মি)	তেজস্ক্রিয় নিউক্লিয়াসের বিক্রিয়া।
$10^{-9} \sim 10^{-6}$	−9 ~ −6	X-ray (এক্স-রশ্মি বা রঞ্জন-রশ্মি)	উচ্চ পরমাণবিক সংখ্যা-বিশিষ্ট ধাতুর উপর পর্যাপ্ত গতিবেগ-সম্পন্ন ইলেকট্রন আপতনে।
$10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5}$	−6 ~ −4·4	অতিবেগুনী (ultra-violet)	
$4 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5}$	−4·4 ~ −4·1	দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক (visible light)	গ্যাসের মধ্যে তড়িৎ মোক্ষণে, এবং ভাস্বর কঠিন পদার্থ হইতে (Incandescent solid)
$8 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$	−4·1 ~ −2	অবলোহিত (Infra-red)	
$10^{-1} \sim 10^{1}$	−1 ~ 1	মাইক্রোওয়েভ বা হার্টজীয় তরঙ্গ	ম্যাগনেট্রন, ক্লাইস্ট্রন (Magnetron, Klystron)
$10^{2} \sim 10^{4}$	2 ~ 4	বেতার তরঙ্গ —ছোট ও বড় (Radio waves)	ইলেকট্রনিক অসিলেটর (Electronic oscillator)

12·3. বর্ণালীর শ্রেণীবিভাগ (Classification of spectrum) :

উৎপত্তি অনুসারে বর্ণালীকে প্রধানতঃ দুইটি ভাগে ভাগ করা যায়—

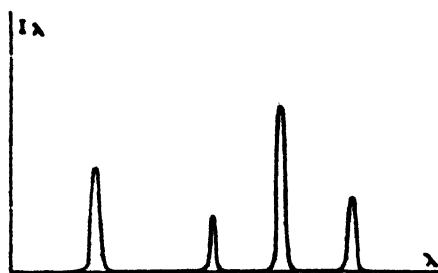
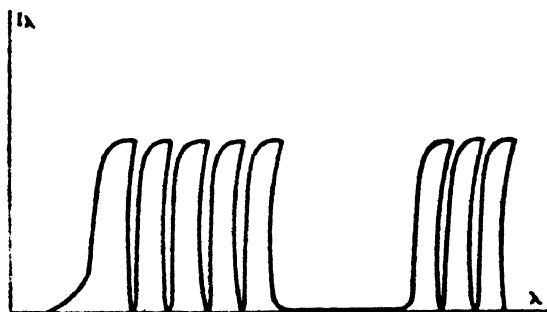
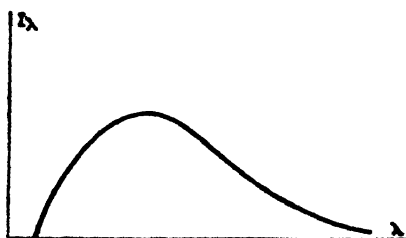
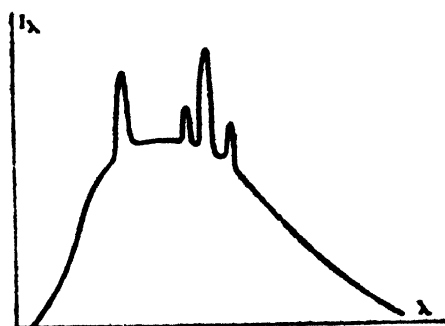
(i) নিঃসরণ বর্ণালী (emission spectrum)

(ii) শোষণ বর্ণালী (absorption spectrum)

উৎস হইতে বিকীর্ণ শক্তি নির্গত হওয়ার পর সরাসরি বর্ণালী-বীক্ষণ যন্ত্রের (spectroscope) সাহায্যে পরীক্ষা করিলে যে বর্ণালী পাওয়া যাইবে তাহাকে নিঃসরণ বর্ণালী বলা হয়। উৎস হইতে আলোক বর্ণালী-বীক্ষণ যন্ত্রে প্রবেশ করিবার পূর্বে কোন মাধ্যমে প্রবেশ করিলে বিকীর্ণ শক্তির একটি অংশ শোষিত হয়। তখন বর্ণালীর শোষিত অংশে কাল দাগ দেখা যাইবে। ইহাকে শোষণ বর্ণালী বলে।

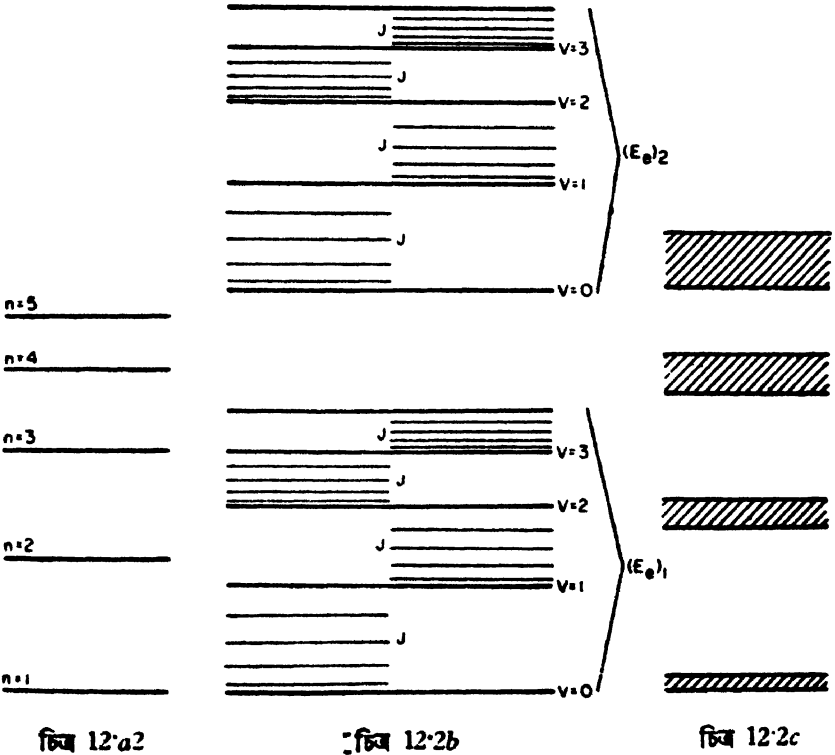
বর্ণালীতে শক্তি বণ্টন অনুযায়ী নিঃসরণ বর্ণালী ও শোষণ বর্ণালীকে আরো কয়েকটি ভাগে ভাগ করা যায়—

(*a*) রেখা বর্ণালী (line spectrum) (*b*) পটি বর্ণালী (band spectrum) ও (*c*) নিরবচ্ছিন্ন বর্ণালী (continuous spectrum)।

উৎস হইতে বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তি নিঃসৃত হইয়া থাকে। সমস্ত তরঙ্গদৈর্ঘ্যে অবশ্য বিকীর্ণ শক্তি সমান তীব্র হইবে না। যদি λ হইতে $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা $I_\lambda d\lambda$ হয়, তবে I_λ-কে λ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতার সূচক বলা চলে। বস্তুতঃ λ-র সঙ্গে I_λ-র পরিবর্তন হইতে বর্ণালীতে শক্তি বণ্টনের একটা মাপ পাওয়া যায়। চিত্র (12·1*a*), (12·1*b*) ও (12·1*c*)-তে উপরোক্ত তিনটি ক্ষেত্রে শক্তির বণ্টন দেখানো হইয়াছে। প্রথম ক্ষেত্রে বিশেষ কয়েকটি তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শক্তি সঞ্চিত থাকে, অন্যান্য তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তি সম্পূর্ণরূপে অনুপস্থিত। অন্যভাবে বলা যায়, এক্ষেত্রে বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্য সম্পন্ন কয়েকটি তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ উৎসারিত হইয়াছে। গ্যাসের মধ্যে তড়িৎ মোক্ষণে কেবলমাত্র রেখা-বর্ণালীর সৃষ্টি হইয়া থাকে—পরমাণুগুলি এক্ষেত্রে বিকীর্ণ শক্তির উৎস। পদার্থের পরমাণুগুলিতে 'নিউক্লিয়াসের' বাহিরে বৃত্তাকার কয়েকটি স্থির কক্ষে (stationary orbit) ঘূর্ণনরত অবস্থায় ইলেকট্রন রহিয়াছে। বাহির হইতে আসা অন্য কোন ইলেকট্রনের সংঘর্ষে অথবা অন্য কোন তরঙ্গ হইতে শক্তি শোষণ করিবার ফলে নিম্ন শক্তি কক্ষের ইলেকট্রন উচ্চ শক্তির কক্ষে প্রবেশ করে। এই অবস্থায় আনুমানিক $10^{-8} \sim 10^{-6}$ সেকেণ্ড অতিবাহিত হওয়ার পর

চিত্র 12·1a

চিত্র 12·1b

চিত্র 12·1c

চিত্র 12·1d

ইলেকট্রনটি পুনরায় নিম্ন শক্তির কক্ষে প্রত্যাবর্তন করিবে। এই সময়ে অতিরিক্ত শক্তি তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ রূপে নির্গত হয়। ইলেকট্রন উচ্চ শক্তি অবস্থা হইতে নিম্ন শক্তি অবস্থায় ফিরিয়া আসিলে রেখা-বর্ণালীর সৃষ্টি হয়। 'অবলোহিত', 'দৃষ্টিগ্রাহ্য', 'অতিবেগ্‌নী', 'এক্স-রশ্মি', অংশে রেখা-বর্ণালী পাওয়া সম্ভব। γ-রশ্মির ক্ষেত্রেও রেখা-বর্ণালীর উদ্ভব হয় তবে সেক্ষেত্রে বিকীর্ণ শক্তির উৎস হইবে 'নিউক্লিয়াস' বা পরমাণু কেন্দ্র।

পটি বর্ণালীতে শক্তি কয়েকটি অঞ্চলে সঞ্চিত থাকে। প্রত্যেক ক্ষেত্রে পর পর কয়েকটি পটি পাওয়া যায়। এই পটিগুলিকে বিশ্লেষণ করিলে দেখা যায় যে, উহারা প্রত্যেকেই প্রকৃতপক্ষে রেখা-বর্ণালীর সমষ্টি। এই ক্ষেত্রে

চিত্র 12·a2 চিত্র 12·2b চিত্র 12·2c

পদার্থের অণুগুলি হইবে বিকিরণের উৎস। অণুগুলির আভ্যন্তরীণ অবস্থা অপেক্ষাকৃত জটিল। অধিকাংশ ক্ষেত্রেই অণুগুলি একাধিক পরমাণু সংযোগে

চিত্র 12·2b-তে v = 1, 2, 3 বিভিন্ন vibrational state-কে বুঝায়, J চিহ্নিত রেখাগুলি একই vibrational state-এ বিভিন্ন rotational state বুঝায়।

গঠিত। পরমাণুগুলিতে ইলেকট্রন কোন্ শক্তি-কক্ষে থাকে তাহার উপর অণুগুলির মোট শক্তির একটি বড় অংশ নির্ভর করে। অণুর মোট শক্তির এই অংশকে 'electronic energy' (E_e) বলা হয়। নির্দিষ্ট electronic energy অবস্থায় পরমাণুগুলির পর্যাবৃত্ত দোলনের কারণে অণু যে অতিরিক্ত শক্তি সঞ্চয় করে তাহাকে উহার দোলন-শক্তি বা vibrational energy (E_v) বলে। আবার পরমাণুগুলি উহাদের সাধারণ ভরকেন্দ্রের চতুর্দিকে ঘূর্ণনরত অবস্থায় থাকায় rotational energy বা ঘূর্ণন-শক্তি (E_r) electronic energy ও vibrational energy-র সঙ্গে যোগ হয়। Electronic energy-র তুলনায় vibrational energy এবং উহার তুলনায় rotational energy খুবই কম ($E_e \gg E_v \gg E_r$)। চিত্র (12·2a) ও (12·2b)-তে যথাক্রমে পরমাণু ও অণুর ক্ষেত্রে বিভিন্ন শক্তি-স্তর (energy level) দেখানো হইয়াছে। এই সঙ্গে চিত্র (12·2c)-তে কঠিন পদার্থে বিভিন্ন শক্তি-স্তর দেখানো হইল।

গ্যাস অণু ভর্তি পাত্রের ভিতর দিয়া continuous radiation যাইবার সময়ে অণুগুলি যদি সামান্য পরিমাণে শক্তি শোষণ করে তবে vibrational state-এ কোন পরিবর্তন না হইয়া কেবলমাত্র rotational state-এ পরিবর্তন হয়। এইভাবে অবলোহিতের শেষ প্রান্তে (far infra-red) শোষণ রেখা-বর্ণালীর (absorption line spectrum) উৎপত্তি হইয়া থাকে। দুইটি vibrational state-এর মধ্যে পরিবর্তনের সঙ্গে rotational state-এ বিভিন্ন পরিবর্তন হইতে পারে। দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক অংশে শক্তি শোষণ করিলে এই পরিবর্তন সম্ভব এবং ঐ কারণে দৃষ্টিগ্রাহ্য অংশে শোষণ পটি বর্ণালীর (absorption band spectrum) সৃষ্টি হয়। Electronic state-এ পরিবর্তনের সঙ্গে vibrational state ও rotational state-এও পরিবর্তন হইবে এবং এইভাবে বিভিন্ন অংশে পটি বর্ণালীর উৎপত্তি হয়।

অণু এবং পরমাণু উভয়েই continuous spectrum বা নিরবচ্ছিন্ন বর্ণালীর উৎস হইতে পারে। শক্তি শোষণ করিয়া পরমাণু আয়নিত (ionized) হইলে অথবা কোন আয়ন ইলেকট্রন গ্রহণ করিয়া উদাসীন পরমাণুতে (neutral atom) রূপান্তরিত হইলে নিরবচ্ছিন্ন শোষণ বর্ণালী ও নিরবচ্ছিন্ন নিঃসরণ বর্ণালীর সৃষ্টি হয়। আণবিক উৎসের ক্ষেত্রে উচ্চ চাপ ও উষ্ণতায় বর্ণালীতে পটিগুলির বিস্তার (width) বৃদ্ধি পায় এবং সেই কারণে বর্ণালীকে অনেক

সময় নিরবচ্ছিন্ন বর্ণালী বলিয়া মনে হয়। ইহা ব্যতীত continuous spectrum হইতে শক্তি শোষণের ফলে অণু পরমাণুতে বিশ্লেষিত (photo-dissociation) হইলে নিরবচ্ছিন্ন শোষণ বর্ণালীর সৃষ্টি হইবে। অনেক সময় আণবিক উৎস হইতে নিরবচ্ছিন্ন নিঃসরণ বর্ণালীও পাওয়া যায়। পরমাণুগুলি একত্রিত হইয়া অণু সৃষ্টি হইবার সময় ইহাদের উৎপত্তি হয়। ভাস্বর গ্যাস হইতে নিঃসৃত বিকিরণে শক্তি-বণ্টন চিত্র (12·1*d*)-তে দেখানো হইয়াছে। বর্ণালীটি নিরবচ্ছিন্ন, কিন্তু সেই সঙ্গে কয়েকটি বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে অতিরিক্ত শক্তি সঞ্চিত হইয়াছে।

12·4. উষ্ণতাজাত বিকীর্ণ শক্তি (Temperature radiation) :

প্রত্যেকটি বস্তু বা পদার্থ স্বাভাবিক উষ্ণতায় (non-zero temperature) কিছু পরিমাণ শক্তি বিকিরণ করিয়া থাকে। অভ্যন্তরস্থিত উপাদান-কণাগুলির উষ্ণতাজাত আলোড়নে কোন পরিবর্তন হইলে তবেই এই বিকিরণ নিঃসৃত হইবে। এই বিকিরণ বাহির হইবার ফলে কণাগুলির আভ্যন্তরীণ অবস্থার (internal state) কোন পরিবর্তন হইবে না। এইভাবে যে বিকিরণ পাওয়া যাইবে তাহাকে উষ্ণতাজাত বিকিরণ বা thermal radiation বলা হইবে। উষ্ণতাজাত বিকিরণের প্রকৃতি—অথবা, অন্যভাবে এই বিকিরণে বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শক্তি-বণ্টন উৎসের প্রকৃতি ও উহার উষ্ণতার উপর নির্ভর করে।

বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে, উষ্ণতাজাত বিকিরণ কেবলমাত্র বিকীর্ণ তাপ বা heat radiation-এই সীমাবদ্ধ নয়। ইহা 0 হইতে ∞-র মধ্যে প্রত্যেক তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসৃত হইবে। এই কারণে $\lambda=0$ হইতে $\lambda=\infty$ পর্যন্ত একটি নিরবচ্ছিন্ন বর্ণালীর সৃষ্টি হয়। কোন ভাস্বর বস্তু যে বিকিরণ দেয় তাহাকে উষ্ণতাজাত বিকিরণ বলা হইবে। কিন্তু নিঃস্রব নলে (discharge tube) পরমাণুগুলি ইলেকট্রনের সংঘর্ষে নিজেদের আভ্যন্তরীণ অবস্থা পরিবর্তন করিয়া যে বিকিরণ সৃষ্টি করে তাহাকে উষ্ণতাজাত বিকিরণ বলা যায় না। পরবর্তী অংশে পৃথক্‌ভাবে উল্লেখ না করিলে বিকিরণ বলিতে আমরা উষ্ণতাজাত বিকীর্ণ শক্তিকে বুঝাইব।

12·5. উষ্ণতাজাত বিকীর্ণ শক্তির চাক্ষুষ উৎস (Macroscopic source of temperature radiation)—তাপস্বচ্ছ (Diathermanous) ও তাপরোধী (Athermanous) বস্তু :

বিকীর্ণ তাপ-তরঙ্গ সম্পর্কে বিভিন্ন বস্তুর স্বচ্ছতা বিভিন্ন রকমের। কোন কোন ক্ষেত্রে বস্তু বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের তাপ-তরঙ্গকে উহার ভিতর দিয়া চলাচল

করিতে দেয়। বস্তুকে ঐ বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্য সাপেক্ষে তাপ-স্বচ্ছ (diathermanous) বলা যাইতে পারে। বস্তু যদি কোন তরঙ্গদৈর্ঘ্যের তাপ-তরঙ্গকে উহার ভিতর দিয়া চলাচল করিতে না দেয় তবে ঐ বস্তুকে তাপরোধি বস্তু (athermanous body) বলা হয়।

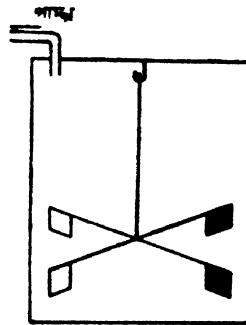
এই ব্যাপারে কাঁচ একটি প্রকৃষ্ট উদাহরণ। বস্তুর উষ্ণতা যখন কম থাকে তখন উহা বড় তরঙ্গদৈর্ঘ্যে তাপ-তরঙ্গ নিঃসরণ করে। এই তাপ-তরঙ্গ কাঁচের ভিতর দিয়া চলাচল করিতে পারে না। বস্তুর উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইলে ক্ষুদ্র তরঙ্গদৈর্ঘ্যে যে বিকিরণ নিঃসৃত হইবে তাহা কাঁচ ভেদ করিয়া অগ্রসর হইতে পারিবে। কাঁচের এই ধর্মকে কাজে লাগাইয়া শীতপ্রধান দেশে দুষ্প্রাপ্য উদ্ভিদ্ ও ফুল সংরক্ষণের জন্য কাঁচের তৈয়ারী 'green house' নির্মাণ করা হয়। সূর্য খুব উত্তপ্ত বলিয়া সূর্য হইতে আগত ক্ষুদ্র তরঙ্গদৈর্ঘ্যের বিকীর্ণ তাপ কাঁচ ভেদ করিয়া ঘরের অভ্যন্তরে প্রবেশ করে। ঐ তাপে উত্তপ্ত হওয়ার পর ঐ ঘরের ভিতরে রাখা কোন বস্তু বড় তরঙ্গদৈর্ঘ্যে যে তাপ বিকিরণ করে তাহা ঐ কাঁচের ঘরের বাহিরে আসিতে পারে না। ইহার ফলে অতিরিক্ত শীতে কাঁচের ঘরে রাখা বস্তুর কোন ক্ষতি হয় না।

তাপীয় বস্তুটি তাপস্বচ্ছ হইলে বস্তুর অভ্যন্তরে অণু, পরমাণু হইতে যে বিকীর্ণ শক্তি নিঃসৃত হয় তাহা বস্তুকে অতিক্রম করিয়া বাহিরে আসিতে পারে। বিকীর্ণ শক্তি বস্তুর পৃষ্ঠদেশ অতিক্রম করিয়া উহার বাহিরে আসে বলিয়া চাক্ষুষ বিচারে বস্তুর পৃষ্ঠতলটি বিকিরণের উৎস বলিয়া মনে হয়। তাপরোধি বস্তুর অভ্যন্তরে বিকিরণ শুরু হইলে বিকীর্ণ শক্তি বস্তুকে অতিক্রম করিয়া বাহিরে আসিতে পারে না। এই শক্তি শোষণ করিয়া বস্তুর উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় এবং এবং ইহার ফলে পৃষ্ঠদেশের অণু-পরমাণু হইতে বিকিরণ নির্গত হয়। এই অবস্থায় প্রকৃত অর্থেই একটি তল হইতে বিকিরণ নিঃসৃত হইয়া থাকে। তাপস্বচ্ছ বস্তুর ক্ষেত্রে উহার সম্পূর্ণ আয়তনই বিকীর্ণ শক্তির উৎস হইবে। কার্যতঃ বহিঃস্থ কোন বিন্দুতে বিকীর্ণ শক্তি পৃষ্ঠতল হইতে নিঃসৃত হইয়াছে বলিয়া অনুমান করা হয়। কোন পৃষ্ঠ-উৎস (surface emitter) বা আয়তন-উৎস (volume emitter) যদি অত্যন্ত ক্ষুদ্র বা অণু-পরিমাণ হয় তবে তাহাকে আমরা একটি বিন্দু-উৎস রূপে (point source) কল্পনা করিতে পারি। একটি পৃষ্ঠ-উৎস বা আয়তন-উৎস হইতে যে বিকীর্ণ শক্তি বাহির হয় তাহা কোন নির্দিষ্ট দিকে ধাবিত হয় না—ইহাকে diffuse radiation বা বিক্ষিপ্ত বিকিরণ বলা হয়। কিন্তু একটি বিন্দু-উৎস হইতে

যে বিকীর্ণ শক্তি বাহির হয় তাহা সর্বদা নির্দিষ্ট দিকে ধাবিত হয়। ইহাকে 'directed radiation' বা দিক্-নির্দিষ্ট বিকিরণ বলে। পরে এই উভয় প্রকার বিকীর্ণ শক্তি সম্পর্কে বিস্তৃত আলোচনা করা হইবে।

12·6. বিকীর্ণ তাপ অনুসন্ধান ও পরিমাপের উপযোগী যন্ত্রপাতি (Instruments for the detection and measurement of radiant heat):

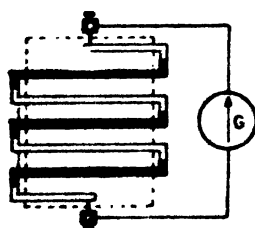
যে সকল যন্ত্র বিকীর্ণ তাপ অনুসন্ধান ও পরিমাপের জন্য ব্যবহৃত হয় পৃথক্‌ভাবে তাহাদের বিষয় আলোচনা করা হইল।

(*a*) **ক্রুক্স-এর রেডিওমিটার** (Crooke's radiometer)—এই যন্ত্র বিকিরণের অস্তিত্ব নির্ণয়ের পক্ষে খুবই সুবেদী (sensitive) এবং ইহা সহজেই ব্যবহার করা চলে। কিন্তু বিকীর্ণ শক্তি পরিমাপের জন্য কোন পরীক্ষায় ইহা আদৌ নির্ভরযোগ্য নয়। যন্ত্রটিতে দুইটি হাল্কা অ্যালুমিনিয়াম দণ্ড পরস্পরের সহিত লম্বভাবে আবদ্ধ থাকিয়া একটি উল্লম্ব অক্ষের চতুর্দিকে অবাধে ঘুরিতে পারে। প্রতিটি দণ্ডের দুই প্রান্তে উল্লম্ব অবস্থায় একটি করিয়া পাতলা অভ্রের পাত লাগানো থাকে। এক দিকের পাতগুলিতে ভূষা কালি মাখাইয়া কালো করা হয় এবং সমগ্র ব্যবস্থাটি একটি আংশিক বায়ু শূন্য কাঁচের পাত্রে রাখা হয়। চিত্র (12·3)-এ এই যন্ত্রটিকে দেখানো হইয়াছে।

চিত্র 12·3

বিকীর্ণ তাপশক্তি কালো পাতের উপর পড়িলে তাপ শোষণ করিয়া ঐ পাত সহজে উত্তপ্ত হয়, কিন্তু অন্য পাতগুলির উষ্ণতার বিশেষ তারতম্য হয় না (12·10-অনুচ্ছেদে কৃষ্ণবস্তুর আলোচনা দেখ)। বায়ুর অণুগুলি যখন কালো পাত-দুইটির উপর আসিয়া আঘাত করে তখন উহারা অন্য দুইটি পাতের উপর

আঘাত করা অণুর চেয়ে বেশী মাত্রায় উত্তপ্ত হয়। ইহার ফলে প্রতিফলিত হইবার সময় ইহারা কালো পাতের উপর বেশী চাপ সৃষ্টি করে এবং ঐ কারণে ঝুলানো যন্ত্রাংশটি ঘুরিয়া যায়। অ্যালুমিনিয়াম দণ্ডের ঘূর্ণন হইতে বিকীর্ণ শক্তির অস্তিত্ব এবং ঘূর্ণনের গতিবেগ হইতে আপতিত বিকিরণের তীব্রতা পরিমাপ করা সম্ভব হয়।

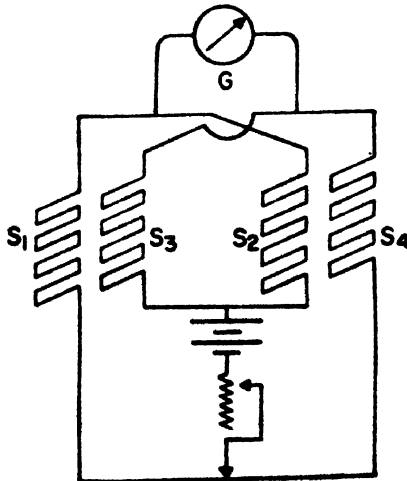
(*b*) **থার্মোপাইল** (Thermopile)—আপতিত বিকিরণের ক্রিয়ায় তাপযুগ্মের সন্ধিদ্বয়ে উষ্ণতার তারতম্য সৃষ্টি হইতে পারে। ইহার ফলে বর্তনীতে যে তড়িচ্চালক বল ক্রিয়া করে উহার সাহায্যে বিকিরণের তীব্রতা মাপিবার যান্ত্রিক বন্দোবস্তকে থার্মোপাইল বলা হয়।

কতগুলি অ্যান্টিমনি ও বিস্‌মাথ দণ্ডকে পরস্পরের সঙ্গে যুক্ত করিয়া শ্রেণীবদ্ধ তাপযুগ্ম (thermo couples in series) তৈয়ারী করা হয়। দণ্ডগুলিকে এমনভাবে সাজানো হয় যে, একান্তর (alternate) সন্ধিগুলি পরস্পরের কাছাকাছি থাকে। এক দিকে সংযোগ স্থানগুলিতে ভূষা কালি মাখাইয়া কালো করা হয় অন্য দিকে সংযোগ স্থানগুলি চক্‌চকে অবস্থায় থাকে। থার্মোপাইলের মুক্ত প্রান্ত-দুইটি একটি সুবেদী গ্যালভানোমিটারের সহিত যুক্ত করা হয় (চিত্র 12·4*a*)। ভূষা কালি মাখানো সংযোগ স্থানে বিকিরণ আপতিত হইলে উহা সহজেই উত্তপ্ত হয়। উষ্ণতার তারতম্যের দরুন তাপযুগ্মগুলিতে তড়িচ্চালক বল একই দিকে ক্রিয়া করে। গ্যালভানোমিটারে কাঁটার বিক্ষেপ হইতে বিকিরণের তীব্রতা পরিমাপ করা সম্ভব।

চিত্র 12·4*a* চিত্র 12·4*b*

কার্যক্ষেত্রে থার্মোপাইল যন্ত্রে অ্যান্টিমনি ও বিস্‌মাথ দণ্ডগুলিকে পরপর রাখিয়া একটি ঘনকের আকারে দেওয়া হয় (চিত্র 12·4*b*)। সন্ধিগুলি ঝালাই করিয়া আটকানো। প্রত্যেক স্তরের তলায় একটি করিয়া অভ্রের পাত রাখিয়া সরাসরি বৈদ্যুতিক সংযোগ বন্ধ করা হয়। এক দিকের সন্ধিগুলিতে ভূষা কালি মাখাইয়া কালো করা হইবে। বিকীর্ণ শক্তি

ঐ পৃষ্ঠে আপতিত হইলে সম্পূর্ণরূপে শোষিত হইবে এবং ঐ দিকের সন্ধিগুলি সহজেই উত্তপ্ত হইয়া উঠিবে।

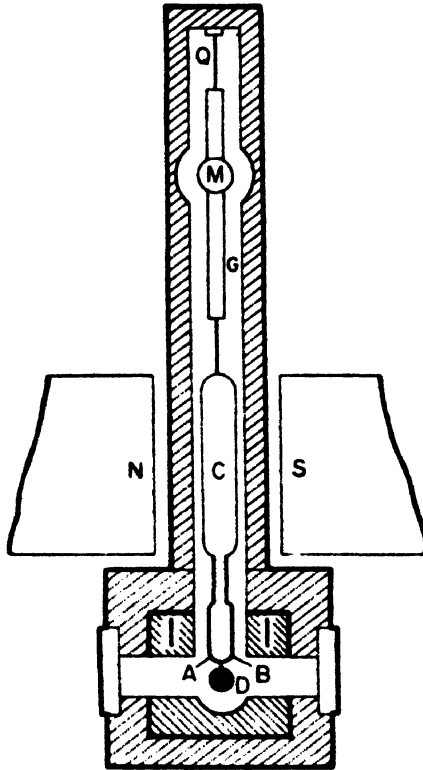
(*c*) **বোলোমিটার** (Bolometer)—উষ্ণতার পরিবর্তনে পরিবাহীর রোধের পরিবর্তন হয়। পরিবাহীর এই ধর্ম কাজে লাগাইয়া ল্যাংলে (Langley) বিকীর্ণ তাপ মাপিবার জন্য বোলোমিটার যন্ত্রটি উদ্ভাবন করেন। প্রথম অবস্থায় ল্যাংলে একটিমাত্র পাত লইয়া পরীক্ষা শুরু করেন। ঐ পাতের উপর বিকীর্ণ শক্তি আপতিত হওয়ার পূর্বে এবং পরে উহার রোধ মাপিয়া বিকীর্ণ তাপের তীব্রতা পরিমাপ করা যায়। পরে একটি পাতের পরিবর্তে কয়েকটি পাতকে শ্রেণী-সমবায়ে যুক্ত করিয়া একটি ঝাঝরির (grid) আকৃতি দেওয়া হয়। পাতগুলিকে ভূষা কালি মাখানোর ফলে উহা বিকীর্ণ শক্তিকে সম্পূর্ণরূপে শোষণ করে এবং সহজে উত্তপ্ত হয়। এরূপ দুইটি ঝাঝরিকে Wheatstone's bridge-এর দুইটি বাহু হিসাবে কাজে লাগানো যাইতে পারে। আচ্ছাদনের সাহায্যে ঝাঝরি-দুইটিকে বিকিরণের হাত হইতে রক্ষা করিয়া অন্য রোধ-দুইটি এমনভাবে পরিবর্তন করা হইল যেন গ্যালভানোমিটারে কোন বিদ্যুৎ প্রবাহের সৃষ্টি না হয়। একটি ঝাঝরিকে আচ্ছাদন মুক্ত করিয়া উহার উপর বিকীর্ণ শক্তি ফেলিলে উহার উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইবে। ঝাঝরির রোধ পরিবর্তনের ফলে গ্যালভানোমিটারের নিস্পন্দ অবস্থা (null condition) নষ্ট হয়। গ্যালভানোমিটারে বিক্ষেপ বিকিরণের তীব্রতার উপর নির্ভর করে।

পরবর্তীকালে লুমার ও কার্লবাউম (Lummer and Kurlbaum)

চিত্র 12·5

দুইটির পরিবর্তে একই ধরনের চারিটি ঝাঝরিকে Wheatstone's bridge-এর চারিটি বাহু হিসাবে ব্যবহার করেন। ইহার ফলে বায়ুমণ্ডলের উষ্ণতা পরিবর্তনের দরুন নিস্পন্দ অবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না। চিত্র (12·5)-এ পরীক্ষার বন্দোবস্ত দেখানো হইয়াছে। একান্তর বাহুগুলিকে একটির পাশে আর একটিকে এমনভাবে রাখা হয় যেন একটি ঝাঝরির ফাঁকা জায়গায় অন্য ঝাঝরির একটি পাত থাকিতে পারে। ঝাঝরি S_2 ও S_4-কে স্থির উষ্ণতায় কোন তরলে ডুবাইয়া বিকিরণ হইতে রক্ষা করা হইবে। একান্তর ঝাঝরি S_1 ও S_3 বিকীর্ণ শক্তি শোষণ করিয়া উত্তপ্ত হওয়ার ফলে গ্যালভানো-মিটারে বিদ্যুৎ প্রবাহ সৃষ্টি হয়। একই সঙ্গে একান্তর ঝাঝরির রোধ বৃদ্ধি পায় বলিয়া এই ব্যবস্থাটিতে গ্যালভানোমিটারে বিদ্যুৎ প্রবাহ পূর্ব ব্যবস্থার চেয়ে অনেক বেশী হইবে। S_1 ও S_4 সংযোগকারী তারের উপর নিস্পন্দ বিন্দু (null point) কত দূর সরিয়া গেল তাহা হইতে বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা পরিমাপ করা সম্ভব। এইজন্য পূর্ব হইতে তারটিকে ক্রমাঙ্কিত (calibrate) রাখা প্রয়োজন।

(*d*) **রেডিও-মাইক্রোমিটার** (Radio-micrometer)—বয়েস (Boys) এই যন্ত্রের উদ্ভাবক। ইহা প্রকৃতপক্ষে একটি থার্মোপাইল। ইহার বৈশিষ্ট্য এই যে, এক্ষেত্রে কেবলমাত্র একটি তাপযুগ্ম থাকে এবং যন্ত্রটি নিজেই নিজের গ্যালভানোমিটারের কাজ করে—ফলে এখানে পৃথক্ কোন গ্যালভানোমিটার ব্যবহারের প্রয়োজন হয় না।

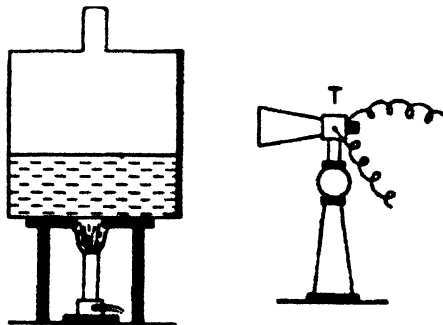
চিত্র (12·6)-এ C-একটি তামার তারের ফাঁস বা loop ইহার এক প্রান্তে দুইদিকে অ্যান্টিমনি (A) ও বিসমাথের (B) দুইটি পাতলা পাত দৃঢ়ভাবে যুক্ত করা আছে। অ্যান্টিমনি ও বিসমাথ পাত-দুইটির নিম্নপ্রান্ত ভূষা কালি মাখানো একটি তামার চাকতি D-এর সঙ্গে যুক্ত থাকে। বিকীর্ণ তাপ চাকতি D-এর উপর পড়িলে তাপযুগ্মের নিচের প্রান্তটি উত্তপ্ত হয় এবং ফলে তামার তারের ভিতর দিয়া বিদ্যুৎ প্রবাহ চলিতে থাকে। প্রবাহমাত্রা বিকীর্ণ তাপের তীব্রতার উপর নির্ভর করে। বিদ্যুৎ প্রবাহ মাপিবার জন্য তামার কুণ্ডলীকে দুইটি চুম্বক মেরুর মধ্যে কাঁচদণ্ড (G) ও কোয়ার্টজ তার (Q)-এর সাহায্যে ঝুলানো হয়। প্রবাহ চলাকালে চৌম্বক বলের ক্রিয়ায় কুণ্ডলীটি ঘুরিয়া যায়। কুণ্ডলীটি কতটা ঘুরিল তাহা মাপিবার জন্য সাধারণ গ্যালভানো-মিটারের ন্যায় কাঁচ দণ্ডের গায়ে একটি ক্ষুদ্র দর্পণ (M) লাগানো থাকে।

এই ব্যবস্থায় সহজেই প্রবাহমাত্রা এবং পরোক্ষে বিকীর্ণ তাপের তীব্রতা পরিমাপ করা যায়।

চিত্র 12·6

12·7. লেস্লীর ঘনকের পরীক্ষা (Experiment of Leslie cube) :

প্রত্যেকটি তাপীয় বস্তু তাপ বিকিরণের ক্ষমতা রাখে। বস্তুর উষ্ণতা এক হওয়া সত্ত্বেও পৃষ্ঠতলের প্রকৃতির বিভিন্নতার দরুন বিকিরণের হার কিভাবে পরিবর্তিত হয় লেস্লীর পরীক্ষা সেই সম্পর্কে আলোকপাত করিবে।

তামার তৈয়ারী একটি ফাঁপা ঘনকের অভ্যন্তরে 100°C উষ্ণতায় ফুটন্ত জল রাখিয়া ঘনকের মুখটি ঢাকনির সাহায্যে আটকাইয়া দেওয়া হইল। ঘনকের পার্শ্বদেশে চারিটি তলের একটিকে ভুষা কালি মাখাইয়া কালো করা হইয়াছে এবং দ্বিতীয় একটি তল খুব উজ্জ্বল বা চক্‌চকে অবস্থায় রাখা হইবে। অন্য দুইটি

তলকে ইচ্ছামত যে-কোন বর্ণের অথবা যে-কোন পদার্থের প্রলেপ দেওয়া গেল। এই ঘনকটিকে লেস্‌লীর ঘনক বলা হয়। ঘনকটিকে একটি উপযুক্ত অবলম্বনের উপর বসাইয়া উহা হইতে স্থির দূরত্বে সুবেদী গ্যালভানোমিটার সহ একটি থার্মোপাইল (T) রাখা গেল (চিত্র 12·7)। ঘনকটিকে ইচ্ছামত উল্লম্ব অক্ষের

চিত্র 12·7

চতুর্দিকে ঘুরানো যায়। প্রথমে ভূষা কালি মাখানো তলটি থার্মোপাইলের দিকে ঘুরাইয়া বসানো হইল। বিকীর্ণ তাপ গ্রহণ করিবার ফলে থার্মোপাইলের সহিত যুক্ত গ্যালভানোমিটারে কাঁটার বিক্ষেপ ঘটিবে। থার্মোপাইল ও বিকিরক উভয়ের অবস্থানের কোন পরিবর্তন না হইলে গ্যালভানোমিটারে কাঁটার বিক্ষেপ উহার সম্মুখস্থ তলের তাপ বিকিরণ-ক্ষমতার সমানুপাতিক। পর্যায়ক্রমে ঘনকের এক-একটি তল থার্মোপাইলের সম্মুখে আনা গেল এবং ঐ সময়ে গ্যালভানোমিটারে বিক্ষেপ লক্ষ্য করা হইল। এই পরীক্ষা হইতে দেখা যাইবে যে, একই উষ্ণতায় থাকা সত্ত্বেও ভূষা কালি মাখানো তলের বিকিরণ করিবার ক্ষমতা সর্বাধিক এবং এই ক্ষমতা চক্‌চকে তলের পক্ষে সবচেয়ে কম। চক্‌চকে তলের বিকিরণ ক্ষমতা একই উষ্ণতায় ভূষা কালি মাখানো তলের বিকিরণ ক্ষমতার প্রায় ·08%। ঘনকের অভ্যন্তরে জলের উষ্ণতা পরিবর্তন করিয়া দেখা যাইবে যে, উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে বিকিরকের তাপ বিকিরণের ক্ষমতাও বৃদ্ধি পায়।

12·8. প্রিভোস্ট-এর বিনিময় মতবাদ (Prevost theory of exchanges) :

একটি চুল্লীর পার্শ্বে দাঁড়াইলে দেহ উত্তপ্ত হয় এবং বরফ হইতে কিছু উচুতে হাত রাখিলে ঠাণ্ডা বোধ হয়। প্রিভোস্ট-এর পূর্বে একটি ভুল

মতবাদের সাহায্যে ইহাকে ব্যাখ্যা করিবার চেষ্টা করা হইয়াছিল। এই মতবাদটি ছিল এইরূপ—উত্তপ্ত বস্তু তাপ বিকিরণ করে (hot radiation) এবং শীতল বস্তু 'শৈত্য' বিকিরণ করে (cold radiation)। প্রিভোস্ট সর্বপ্রথম এই মতবাদের নীতিগত ত্রুটি লক্ষ্য করিয়া সঠিক মতবাদের সাহায্যে এই ঘটনাকে ব্যাখ্যা করেন। প্রিভোস্ট-এর এই মতবাদ 'বিনিময় মতবাদ' নামে অভিহিত। এই মতবাদ হইল—সকল বস্তু সব উষ্ণতাতে (পরম শূন্যের চেয়ে বেশী) তাপ বিকিরণ করিতেছে। বিকিরণের হার বস্তুর উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে বৃদ্ধি পায়। পারিপার্শ্বিক বস্তুর উপস্থিতি অথবা পারিপার্শ্বিক বস্তুর উষ্ণতার তারতম্যে বস্তুর বিকিরণ ক্ষমতার কোন পরিবর্তন হয় না।

মনে করি, ভিন্ন উষ্ণতায় দুইটি তাপীয় উৎস A ও B পরস্পরের সম্মুখে রহিয়াছে. প্রিভোস্ট-এর মতবাদ অনুসারে, উভয়েই তাপ বিকিরণ করে। A যে তাপ বিকিরণ করে তাহার একটি অংশ B গ্রহণ করে, অন্যদিকে B যে তাপ বিকিরণ করে A তাহার একটি অংশ গ্রহণ করিয়া থাকে। এরূপ অবস্থায় দুইটি বস্তু-ই একই সঙ্গে তাপ বিকিরণ ও তাপ গ্রহণ করিতেছে। কোন একটি বস্তু যে হারে তাপ বিকিরণ করে তাপ গ্রহণের হার তাহা অপেক্ষা বেশী হইলে তবেই বস্তুটি উত্তপ্ত হইবে এবং কম হইলে বস্তুটি শীতল হইবে। এইভাবে আমাদের অনুভূতির ব্যাখ্যা দেওয়া সম্ভব হইবে।

প্রিভোস্ট-এর মতবাদ এবং লেস্‌লীর ঘনকের পরীক্ষার সিদ্ধান্ত একত্র করিয়া বলা যায়—প্রতিটি বস্তু সকল উষ্ণতায় তাপ বিকিরণ করে; বিকিরণের হার পারিপার্শ্বিক বস্তুর উপস্থিতি অথবা অবস্থার উপর নির্ভর করে না। উহা কেবলমাত্র বিকিরকের উষ্ণতা ও পৃষ্ঠতলের অবস্থা বা প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল। উল্লেখ করা যায় যে, নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন পৃষ্ঠতল হইতে বিকিরণের হার বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে ভিন্ন হইবে।

12·9. বিকিরণের প্রতিফলন, প্রতিসরণ ও শোষণ (Reflection, transmission and absorption of radiation) :

বিকীর্ণ শক্তি কোন বস্তুর উপর আপতিত হইলে তাহার একটি অংশ বস্তুপৃষ্ঠে প্রতিফলিত হইবে, একটি অংশ বস্তুর মধ্যে সংবাহিত (transmitted) হইবে এবং অবশিষ্ট শক্তি বস্তু কর্তৃক শোষিত (absorbed) হইবে।

মনে করি তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ হইতে $\lambda + d\lambda$-এর সীমিত অংশে বস্তুর উপর $U_\lambda d\lambda$ পরিমাণ শক্তি আপতিত হইল। ধরা যাক, উহা হইতে $U_{\lambda A} d\lambda$

পরিমাণ শক্তি ঐ বস্তু শোষণ করিবে, $U_{\lambda R}d\lambda$ পরিমাণ শক্তি বস্তুপৃষ্ঠে প্রতিফলিত হইবে এবং $U_{\lambda T}d\lambda$ পরিমাণ শক্তি বস্তুর ভিতরে সংবাহিত হইবে। শক্তি সংরক্ষণ সূত্র অনুসারে,

$$U_{\lambda A}d\lambda + U_{\lambda R}d\lambda + U_{\lambda T}d\lambda = U_\lambda d\lambda$$

অথবা, $$\frac{U_{\lambda A}}{U_\lambda} + \frac{U_{\lambda R}}{U_\lambda} + \frac{U_{\lambda T}}{U_\lambda} = 1$$

$\dfrac{U_{\lambda A}}{U_\lambda} = A_\lambda$, $\dfrac{U_{\lambda R}}{U_\lambda} = R_\lambda$ এবং $\dfrac{U_{\lambda T}}{U_\lambda} = T_\lambda$ লিখিলে

$$A_\lambda + R_\lambda + T_\lambda = 1 \quad \cdots \quad (12{\cdot}1)$$

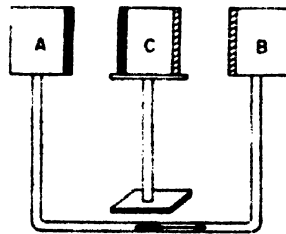
A_λ, R_λ এবং T_λ-কে যথাক্রমে ঐ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শোষিতাঙ্ক (absorptivity), প্রতিফলনাঙ্ক (reflectivity) এবং সংবাহিতাঙ্ক (transmitivity) বলে। A_λ, R_λ এবং T_λ-র মান শূন্য হইতে একের মধ্যে থাকিবে—কিন্তু ইহাদের সমষ্টি কখনই একের বেশী অথবা কম হইতে পারে না। কোন বস্তুর ক্ষেত্রে A_λ, R_λ এবং T_λ-র মান আপতিত বিকিরণের তরঙ্গদৈর্ঘ্যের উপর ও বস্তুর উষ্ণতার উপর নির্ভর করে।

12·10. কৃষ্ণ বস্তু (Black body) :

বিভিন্ন বস্তুর বিকিরণ করিবার ক্ষমতা যেমন বিভিন্ন তেমনি বিকীর্ণ শক্তিকে শোষণ করিবার ক্ষমতাও ভিন্ন হইয়া থাকে। সমস্ত তরঙ্গদৈর্ঘ্যে ও সমস্ত উষ্ণতায় যদি কোন বস্তুর ক্ষেত্রে $A_\lambda = 1$ হয় তবে $R_\lambda = 0$ এবং $T_\lambda = 0$। এই ধরনের বস্তুকে কৃষ্ণ বস্তু বা 'black body' বলে। আদর্শ কৃষ্ণ বস্তু হইল এমন এক ধরনের বস্তু যাহার উপর যে-কোন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তি পড়িলে তাহা ঐ বস্তু সম্পূর্ণরূপে শোষণ করিয়া লয়—কোন অংশই প্রতিফলিত বা সংবাহিত হয় না। বাস্তবে কোন বস্তুই সব তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তিকে সম্পূর্ণরূপে শোষণ করিতে পারে না—আদর্শ কৃষ্ণ বস্তু একটি কল্পনা মাত্র। ভূষা কালি দৃষ্টিগ্রাহ্য আলোক তরঙ্গের 96% শক্তি শোষণ করিবার ক্ষমতা রাখে। কালো প্ল্যাটিনাম (platinum black)-এর ক্ষেত্রে এই পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া 98%-এ দাঁড়ায়। ইহারা আদর্শ কৃষ্ণ বস্তুর খুব কাছাকাছি। নিম্নলিখিত উপায়ে একটি আদর্শ কৃষ্ণ বস্তু সৃষ্টি করা সম্ভব হইবে।

একটি ফাঁপা গোলককে স্থির উষ্ণতায় রাখা হইল। ঐ গোলকের গাত্রে একটি ক্ষুদ্র ছিদ্র রহিয়াছে। গোলকের ভিতরের দেওয়ালে বিকিরণ সম্পূর্ণরূপে প্রতিফলিত হইতে পারে না—অর্থাৎ সব তরঙ্গদৈর্ঘ্যেই $R_\lambda \neq 1$। ছিদ্র পথে বিকীর্ণ রশ্মি গোলকের অভ্যন্তরে প্রবেশ করিবার পর উহার ভিতরের পৃষ্ঠে বারবার প্রতিফলিত হইতে থাকিবে—প্রতিটি আপতনে বিকীর্ণ শক্তির একটি অংশকে গোলক পৃষ্ঠ শোষণ করিয়া লইবে। বহুবার প্রতিফলনের পর বিকীর্ণ রশ্মি ছিদ্র পথে পুনরায় ফিরিয়া আসিতে পারে কিন্তু তাহার পূর্বে বিকিরণের সমস্ত শক্তি গোলকের দেওয়াল শোষণ করিয়াছে। অন্যভাবে বলা যায়—ঐ ছিদ্রপথে যে বিকীর্ণ রশ্মি গোলকের অভ্যন্তরে প্রবেশ করে তাহা পুনরায় ঐ গোলকের বাহিরে আসিতে পারিবে না। কেবলমাত্র কোন আদর্শ কৃষ্ণ বস্তুর ক্ষেত্রেই ইহা সম্ভব। পরবর্তী আলোচনায় [12·17 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য] দেখিব যে, এই ধরনের পাত্রের অভ্যন্তরে যে বিকীর্ণ তরঙ্গ থাকিবে তাহা কৃষ্ণ বস্তু হইতে নিঃসৃত বিকিরণের সমতুল্য। কির্চফের সূত্র আলোচনার পরে ফেরী (Ferry) ও ভিন্ (Wien) পরিকল্পিত কৃষ্ণ বস্তু সম্পর্কে বিশেষভাবে আলোচনা করা হইবে।

উল্লেখ করা হইয়াছে যে, কৃষ্ণ বস্তু মাত্রেই উত্তম তাপ বিকিরক। সংজ্ঞা হইতে জানা গেল যে, কৃষ্ণ বস্তু আপতিত বিকীর্ণ শক্তিকে সম্পূর্ণরূপে শোষণ করে। নিম্নবর্ণিত পরীক্ষা হইতে কৃষ্ণবস্তুর এই বৈশিষ্ট্য-দুইটি প্রমাণ করা যাইতে পারে।

A ও B ধাতব পদার্থের দুইটি বায়ু নিরুদ্ধ ফাঁপা ঘনক এবং ইহারা পরস্পরের সহিত দুইবার সমকোণে বাঁকানো একটি কাঁচের নলদ্বারা যুক্ত।

চিত্র 12·8

কাঁচের নলের অনুভূমিক অংশে কিছু পরিমাণ পারদ রাখা হইয়াছে। A এবং B ঘনকের পরস্পরের সম্মুখে থাকা পৃষ্ঠ-দুইটিকে যথাক্রমে ভুষা কালি ও মাটির প্রলেপ দেওয়া হইল। ঘনক-দুইটির উষ্ণতা সমান হইলে পারদ স্থির

থাকে এবং তাহা না হইলে উত্তপ্ত ঘনকের বায়ু প্রসারিত হইবার সময় পারদকে দ্বিতীয় ঘনকটির দিকে ঠেলিয়া দেয়। এই দুইটি ঘনকের সহিত সরাসরি যোগাযোগ নাই এমন তৃতীয় একটি ঘনক C-কে A ও B-এর মধ্যবর্তী ফাঁকা জায়গায় রাখা হইল। ইহার এক পৃষ্ঠে ভূষা কালি এবং বিপরীত পৃষ্ঠে মাটির প্রলেপ লাগানো আছে। ইচ্ছামত ইহাদের মধ্যে যে-কোন একটি পৃষ্ঠকে A অথবা B ঘনকের দিকে মুখ করিয়া রাখা যাইতে পারে (চিত্র 12·8)। প্রথমে C ঘনকের যে পৃষ্ঠে মাটির প্রলেপ লাগানো আছে তাহাকে A ঘনকের দিকে এবং ভূষা কালি মাখানো পৃষ্ঠকে B ঘনকের দিকে মুখ করিয়া বসানো হইল। এই অবস্থায় অনুভূমিক নলে পারদকে স্থির থাকিতে দেখা যায়। কিন্তু C ঘনকটিকে উল্লম্ব অক্ষে 180° ঘুরাইয়া দিলে দেখা যায় যে, পারদ B ঘনকের দিকে চালিত হইয়াছে। মাটির প্রলেপ লাগানো পৃষ্ঠের বিকিরণ ও শোষণ ক্ষমতা ভূষা কালি লাগানো তলের বিকিরণ ও শোষণ ক্ষমতার চেয়ে অনেক কম—ইহা ধরিয়া লইলে এই পরীক্ষাকে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। প্রথম অবস্থায় মাটির প্রলেপ লাগানো পৃষ্ঠ হইতে বিকীর্ণ শক্তি ভূষা কালি মাখানো পৃষ্ঠের উপর আপতিত হইতেছে। কৃষ্ণ বস্তু ঐ শক্তিকে সম্পূর্ণরূপে শোষণ করিয়া উত্তপ্ত হয়। অন্য দিকে কৃষ্ণ বস্তু হইতে বিকীর্ণ শক্তি মাটির প্রলেপ লাগানো তলে আপতিত হইলে ইহার অংশ মাত্র তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হয়। বিকীর্ণ শক্তির বাকি অংশ প্রতিফলিত হইবে অথবা সংবাহিত হইবে। A ও B ঘনক সমপরিমাণে উত্তপ্ত হওয়ায় পারদ স্থির থাকে। কিন্তু ভূষা কালি মাখানো পৃষ্ঠটিকে A ঘনকের দিকে ঘুরাইয়া দিলে কৃষ্ণ বস্তু হইতে অধিক পরিমাণে বিকীর্ণ শক্তি A ঘনকের ভূষা কালি মাখানো পৃষ্ঠের উপর আপতিত হইবে এবং ইহা সম্পূর্ণরূপে শোষিত হইবে। A ঘনক অধিক মাত্রায় উত্তপ্ত হওয়ায় পারদ B ঘনকের দিকে চালিত হয়।

12·11. শ্বেত বস্তু বা আদর্শ প্রতিফলক (White body or perfect reflector) :

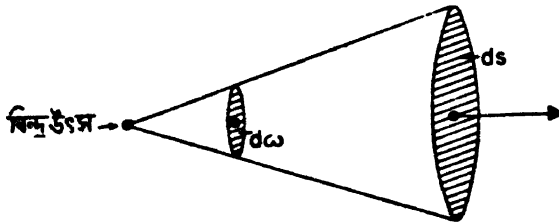
কোন বস্তুর ক্ষেত্রে সমস্ত তরঙ্গদৈর্ঘ্যে ও সমস্ত উষ্ণতায় যদি $R_\lambda = 1$ হয় তবে ঐ বস্তুটির $A_\lambda = T_\lambda = 0$। অর্থাৎ আপতিত বিকীর্ণ শক্তি সম্পূর্ণরূপে প্রতিফলিত হয়, কোন অংশই শোষিত বা সংবাহিত হয় না—এরূপ বস্তুকে আদর্শ প্রতিফলক বলে। প্রতিফলন যদি বিষম বা diffuse হয় তবে উহাকে শ্বেত বস্তু (white body) বলা হয়। আদর্শ কৃষ্ণ বস্তুর

ন্যায় আদর্শ শ্বেত বস্তুও বাস্তবে পাওয়া সম্ভব নয়—উহা একটি আদর্শ কল্পনা মাত্র।

12·12. সমসারক বিন্দু উৎস (Isotropic point source) :

আমরা প্রথমে একটি সমসারক বিন্দু উৎস হইতে নিঃসরণ সম্বন্ধে কয়েকটি সংজ্ঞা ও সূত্রের আলোচনা করিব।

(*a*) **বিন্দু উৎসের নিঃসরণ ক্ষমতা** (Emissivity or emissive power of a point source)—একটি বিন্দু উৎস হইতে চারিদিকে যদি সমানভাবে বিকীর্ণ শক্তি নিঃসৃত হয় তবে λ ও $\lambda+d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে dt সময়ে $d\omega$ ঘনকোণে [চিত্র 12·9] যে পরিমাণ বিকীর্ণ শক্তি নিঃসৃত হইবে তাহা হইল

$$\varepsilon_\lambda d\lambda \, d\omega \, dt \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}2)$$

চিত্র 12·9

ε_λ-কে ঐ বিন্দু উৎসের তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ-র জন্য নিঃসরণ ক্ষমতা (emissive power) বলা হয়। বিন্দু উৎস হইতে চতুর্দিকে নিঃসৃত বিকীর্ণ শক্তি

$$\int_\omega \varepsilon_\lambda \, d\lambda \, d\omega \, dt = 4\pi \, \varepsilon_\lambda d\lambda \, dt \qquad (12{\cdot}3)$$

সমস্ত তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিন্দু উৎস হইতে dt সময়ে যে বিকীর্ণ শক্তি নিঃসৃত হয় তাহার পরিমাণ—

$$4\pi \, dt \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \varepsilon_\lambda \, d\lambda = 4\pi \, \varepsilon \, dt$$

$\varepsilon = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \varepsilon_\lambda d\lambda$ হইতেছে বিন্দু উৎসের মোট নিঃসরণ ক্ষমতা।

(*b*) **বিকীর্ণ রশ্মির তীব্রতা** (Intensity of radiation)—বিন্দু উৎস হইতে নিঃসৃত বিকীর্ণ রশ্মি প্রত্যেক বিন্দু দিয়া একটি নির্দিষ্ট দিকে ধাবিত হয়। এই জন্য ঐ রশ্মিকে directed beam বলা হয়। A বিন্দুতে যদি ds ক্ষেত্রকে বিকীর্ণ রশ্মির নির্গমন পথের উপর লম্বভাবে রাখা যায় তবে ঐ ক্ষেত্রের উপর প্রতি সেকেণ্ডে λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে আপতিত বিকিরণের পরিমাণ $\varepsilon_\lambda d\lambda d\omega$ —এখানে ds কর্তৃক বিন্দু-উৎসে উৎপন্ন ঘনকোণকে $d\omega$ লেখা হইয়াছে। A বিন্দুতে λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা হইবে

$$I_\lambda\ d\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda\ d\lambda\ d\omega}{ds} = \frac{\varepsilon_\lambda\ d\lambda\ ds}{ds\ \cdot r^2} = \frac{\varepsilon_\lambda\ d\lambda}{r^2} \qquad \cdots (12{\cdot}4a)$$

অর্থাৎ কোন বিন্দুতে বিকীর্ণ রশ্মির সহিত লম্বভাবে রাখা একক ক্ষেত্রের উপর যে পরিমাণ শক্তি প্রতি সেকেণ্ডে আপতিত হয় তাহাই হইবে λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা। সমস্ত তরঙ্গদৈর্ঘ্যে মোট যে পরিমাণ শক্তি একক ক্ষেত্রের উপর প্রতি সেকেণ্ডে আপতিত হয় তাহা হইবে

$$I = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} I_\lambda\ d\lambda = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \frac{\varepsilon_\lambda\ d\lambda}{r^2} = \frac{\varepsilon}{r^2} \qquad \cdots (12{\cdot}4b)$$

I হইতেছে A বিন্দুতে বিকীর্ণ শক্তির মোট তীব্রতা। সমীকরণ $(12{\cdot}4b)$ হইতে দেখা যায় যে, $I \propto \frac{1}{r^2}$; অর্থাৎ কোন বিন্দুতে বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা বিন্দু উৎস হইতে উহার দূরত্বের ব্যস্তানুপাতিক।

(*c*) **বিকীর্ণ শক্তির ঘনত্ব বা একক আয়তনে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ** (Energy density of radiation)—কোন বিন্দুতে λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা $I_\lambda\ d\lambda$ হইলে ঐ বিন্দুতে বিকীর্ণ রশ্মির সহিত লম্বভাবে রাখা একক ক্ষেত্রের উপর প্রতি সেকেণ্ডে $I_\lambda\ d\lambda$ পরিমাণ শক্তি আপতিত হইবে। বিকিরণের গতিবেগ c ধরিলে ঐ পরিমাণ শক্তি একক প্রস্থচ্ছেদ বিশিষ্ট c দৈর্ঘ্যের একটি স্থান অধিকার করে। প্রতি একক আয়তনে λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ $u_\lambda\ d\lambda$ লিখিলে

$$I_\lambda\ d\lambda = c\ u_\lambda\ d\lambda$$

$$\text{অথবা} \quad u_\lambda\ d\lambda = \frac{I_\lambda\ d\lambda}{c} \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}5a)$$

একক আয়তনে মোট বিকীর্ণ শক্তি অথবা শক্তির মোট ঘনত্ব (total energy density of radiation) হইবে

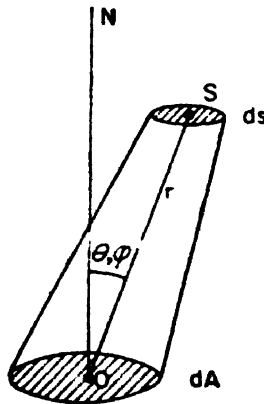
$$u=\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} u_\lambda \, d\lambda=\frac{1}{c}\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} I_\lambda \, d\lambda=\frac{I}{c} \cdots (12\cdot5b)$$

বিশেষ ভাবে উল্লেখ করা যায় যে, বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতার সংজ্ঞাতে তলের উপর বিকীর্ণ রশ্মি লম্বভাবে আপতিত হইতেছে কল্পনা করা হইয়াছে। এই কারণে সমীকরণ (12·5*a*) ও (12·5*b*) কেবলমাত্র directed beam-এর জন্য প্রযোজ্য হইবে।

12·13. অণু-তল হইতে বিকীর্ণ রশ্মি (Radiation from infinitesimal surface emitter) :

এই অনুচ্ছেদে আমরা অণু-তল হইতে বিকিরণের ক্ষেত্রে কয়েকটি সংজ্ঞা দিব ও কয়েকটি প্রাসঙ্গিক সূত্রের আলোচনা করিব—

(*a*) **অণু-তল হইতে বিকিরণ** (Emission from an elemen-

চিত্র 12·10

tary surface), **বিকিরকের নিঃসরণ ক্ষমতা** (Emissive power of the radiating surface)—মনে করি, অণু-তল dA হইতে বিকীর্ণ শক্তি চারিদিকে নিঃসৃত হইতেছে। ON, dA-এর উপর

অভিলম্ব [চিত্র 12·10]। S বিন্দুটি r, θ, স্থানাঙ্ক দ্বারা নির্দিষ্ট করা হইয়াছে। ঐ S বিন্দুতে OS-এর সহিত লম্বভাবে একটি অণু-তল ds রাখা হইল। dA হইতে নিঃসৃত λ ও $\lambda+d\lambda$ এই তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে বিকীর্ণ শক্তির যে অংশ dt সময়ে ds-এর উপর আপতিত হইবে পরীক্ষায় দেখা যায় তাহা $\dfrac{ds\, dA \cos\theta\, d\lambda\, dt}{r^2}$-এর সমানুপাতিক। অতএব আপতিত বিকীর্ণ শক্তি $p_\lambda\, d\lambda$ লিখিলে

$$p_\lambda\, d\lambda = e_\lambda\, d\lambda \frac{ds\, dA \cos\theta\, dt}{r^2}$$

$$= e_\lambda\, d\lambda\, dA \cos\theta\, d\omega\, dt \qquad \cdots \quad (12·6)$$

$d\omega = ds$ তল O-বিন্দুতে যে ঘনকোণ সৃষ্টি করে এবং ইহা হইবে—

$$d\omega = \frac{ds}{r^2} = \sin\theta . d\theta . d\phi \qquad \text{[পরিশিষ্ট দেখ]}$$

উপরোক্ত সমীকরণে e_λ এই ধ্রুবককে ঐ তলের λ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসরণ ক্ষমতা বা emissive power বলা হয়। e_λ-র মান তলের প্রকৃতি ও উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। তলটির মোট নিঃসরণ ক্ষমতা

$$e = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} e_\lambda\, d\lambda$$

কোন বস্তুর ক্ষেত্রে মোট নিঃসরণ ক্ষমতা e উহার প্রকৃতি ও উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। কোন তল হইতে নিঃসৃত বিকিরণ যে $\cos\theta$-র উপর নির্ভর করে এই পরীক্ষালব্ধ সূত্রকে ল'বোর-র সূত্র (Lambert's law) বলে।

(*b*) **পৃষ্ঠ-উৎসের সম্মুখভাগে প্রতি সেকেণ্ডে মোট বিকীর্ণ শক্তি** (Total emission rate from an elementary surface from one side of it)—মনে করি, একটি অণু-তলের ক্ষেত্রফল dA, এবং λ হইতে $\lambda+d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে উহার নিঃসরণ ক্ষমতা e_λ। ঐ তল হইতে প্রতি সেকেণ্ডে θ, ϕ দিকে $d\omega$ ঘনকোণের মধ্যে যে বিকিরণ নিঃসৃত হয় তাহার পরিমাণ হইবে

$$dA\, e_\lambda\, d\lambda \cos\theta\, d\omega = e_\lambda\, d\lambda\, dA \cos\theta \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$

dA তল হইতে সামনের দিকে প্রতি সেকেণ্ডে মোট বিকিরণ

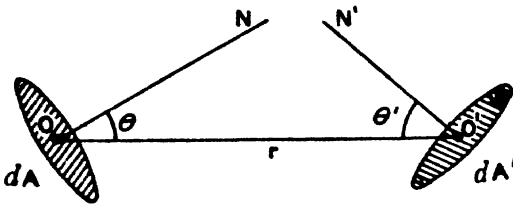
$$dA\, e_\lambda\, d\lambda \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta\, d\theta$$

$$= \pi e_\lambda\, d\lambda\, dA$$

সমস্ত তরঙ্গদৈর্ঘ্যে dA হইতে মোট বিকিরণের পরিমাণ হয়

$$E = \pi dA \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} e_\lambda\, d\lambda = \pi e\, dA \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}7)$$

এবং একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে উহার সম্মুখ ভাগে মোট বিকিরণের পরিমাণ হইবে πe—ইহা একটি নির্দিষ্ট তলের জন্য বিভিন্ন উষ্ণতায় বিভিন্ন হইবে।

(*c*) **একটি অণু-পৃষ্ঠ হইতে অন্য একটি অণু-পৃষ্ঠে প্রতি সেকেণ্ডে মোট বিকিরণ** (Mutual radiation between two elementary surfaces)—মনে করি দুইটি অণু-তল dA ও dA' পরস্পরের মুখোমুখি রহিয়াছে। ধরা যাক dA তলের কেন্দ্র-বিন্দু O এবং dA' তলের কেন্দ্র-বিন্দু O′-এর দূরত্ব r, dA তলের উপর অভিলম্ব ON এবং dA' তলের উপর অভিলম্ব ON′ যথাক্রমে OO′ রেখার সহিত θ এবং θ' কোন উৎপন্ন করে [চিত্র 12·11]।

চিত্র 12·11

dA তলটির নিঃসরণ ক্ষমতা λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে e_λ ধরিলে ঐ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে যে বিকীর্ণ শক্তি dA তল হইতে প্রতি সেকেণ্ডে একক ঘনকোণে OO′ দিকে বাহির হয় তাহার পরিমাণ

$$dA \cos\theta\, e_\lambda\, d\lambda$$

একণে dA' কর্তৃক dA-তে উৎপন্ন ঘনকোণ

$$d\omega = \frac{dA' \cos\theta'}{r^2}$$

সুতরাং dA তল হইতে λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসৃত বিকিরণের যে-অংশ প্রতি সেকেণ্ডে dA' তলের উপর আপতিত হয়, তাহার পরিমাণ

$$dA \cos\theta \, e_\lambda \, d\lambda \, d\omega = \frac{dA \cos\theta \, e_\lambda \, d\lambda \, dA' \cos\theta'}{r^2}$$

$$= \frac{dA \, dA' \cos\theta \cos\theta'}{r^2} e_\lambda \, d\lambda$$

$$= e_\lambda \, d\lambda \, dA' \, d\omega' \cos\theta' \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}8a)$$

উপরের সমীকরণে $d\omega' = \frac{dA \cos\theta}{r^2}$ হইতেছে dA তল কর্তৃক dA'-এ উৎপন্ন ঘনকোণ। dA হইতে নিঃসৃত মোট যে বিকিরণ প্রতি সেকেণ্ডে dA' তলের উপর আপতিত হয় তাহা

$$= \frac{dA \, dA' \cos\theta \cos\theta'}{r^2} \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} e_\lambda \, d\lambda$$

$$= \frac{dA \, dA' \cos\theta \cos\theta'}{r^2} e \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}8b)$$

(d) চতুর্দিকে ঘেরা একটি পৃষ্ঠ-উৎস হইতে ভিতরের কোন অণু-পৃষ্ঠের উপর আপতিত বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ (Amount of radiation falling on one side of an elementary area placed in an enclosure)—

বদ্ধতলের একটি অণু-অংশ ds কল্পনা করি। আবদ্ধ আয়তনে যে-কোন স্থানে অণু-তল dA-কে রাখা হইয়াছে (চিত্র 12·12)।

ds হইতে dA-তে প্রতি সেকেণ্ডে λ এবং $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে আপতিত বিকীর্ণ শক্তি

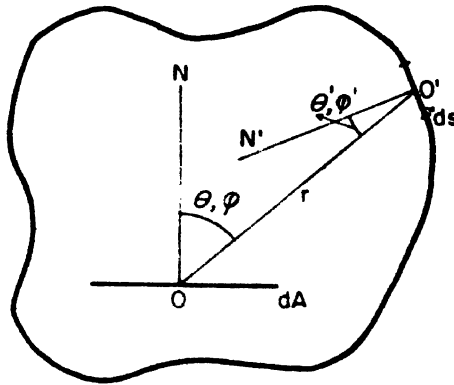
$$e_\lambda \, d\lambda \, ds \cos\theta' \, d\omega' = e_\lambda \, d\lambda \, ds \cos\theta' \frac{dA \cos\theta}{r^2}$$

$$= e_\lambda \, d\lambda \, dA \cos\theta \, d\omega \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}9a)$$

$\therefore$ dA তলের উপর আবদ্ধ তল হইতে প্রতি সেকেণ্ডে তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ ও $\lambda + d\lambda$-র মধ্যে আপতিত বিকীর্ণ শক্তি

$$= e_\lambda \, d\lambda \, dA \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta \, d\theta \, d\phi.$$

$$\left[d\omega = \frac{ds}{r^2} = \sin\theta \, d\theta \, d\phi \right]$$

$$= \pi e_\lambda \, d\lambda \, dA \qquad (12{\cdot}9b)$$

চিত্র 12·12

বাহিরের তল হইতে dA তলের উপর প্রতি সেকেণ্ডে সকল তরঙ্গদৈর্ঘ্যে আপতিত মোট বিকীর্ণ শক্তি

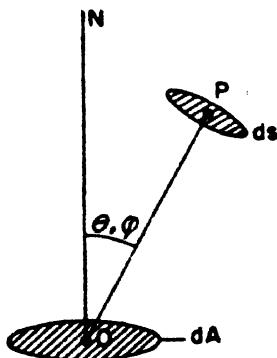
$$\pi dA \int_0^\infty e_\lambda \, d\lambda = \pi e dA \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}9c)$$

(*c*) **অণু-পৃষ্ঠ হইতে বিকিরণের দরুন কোন বিন্দুতে বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা ও ঘনত্ব** (Intensity and energy density at a point due to radiation coming from an elementary surface)—

P বিন্দুতে (চিত্র 12·13) বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা

$$I_\lambda d\lambda = e_\lambda \, d\lambda \, dA \cos\theta \, \frac{ds}{r^2} \cdot \frac{1}{ds}$$

$$= e_\lambda \, d\lambda \frac{dA \cos\theta}{r^2}$$

$$= e_\lambda d\lambda \, d\omega' \qquad (12·10a)$$

চিত্র 12·13

এক্ষেত্রে $dw' = dA$ তল দ্বারা P বিন্দুতে উৎপন্ন ঘনকোণ। সকল তরঙ্গদৈর্ঘ্যের জন্য P বিন্দুতে বিকীর্ণ শক্তির মোট তীব্রতা হইবে

$$I = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} I_\lambda d\lambda = e \, d\omega'$$

P বিন্দুতে λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শক্তির ঘনত্ব

$$u_\lambda d\lambda = \frac{I_\lambda d\lambda}{c} = \frac{e_\lambda \, d\lambda \, d\omega'}{c}$$

এবং মোট ঘনত্ব $u = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} c_\lambda d\lambda \frac{d\omega'}{c} = \frac{e \, d\omega'}{c}$

$$\cdots \qquad (12·10b)$$

(f) চতুর্দিকে ঘেরা কোন পৃষ্ঠ-উৎস হইতে বিকিরণের জন্য ভিতরের কোন বিন্দুতে শক্তির ঘনত্ব (Energy density at a point within an enclosure due to radiation from the surface)—পূর্ব অনুচ্ছেদে P বিন্দুকে আবদ্ধ আয়তনের মধ্যে কল্পনা

করিলে আবদ্ধ তল ঐ বিন্দুতে 4π ঘনকোণ উৎপন্ন করে। এই কারণে আবদ্ধ ক্ষেত্রের অভ্যন্তরে কোন বিন্দুতে তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ ও $\lambda + d\lambda$-র মধ্যে বিকীর্ণ শক্তির ঘনত্ব হইবে

$$u_\lambda d\lambda = \frac{4\pi e_\lambda d\lambda}{c} \quad \cdots \quad (12\cdot11a)$$

আবদ্ধ তলের প্রত্যেকটি অংশের বিকিরণ ক্ষমতা (emissivity) একই ধরা হইয়াছে।

$$\text{মোট ঘনত্ব } u = \frac{4\pi e}{c} \quad \cdots \quad \cdots \quad (12\cdot11b)$$

উল্লেখ করা যায় যে, আবদ্ধ স্থানে যে-কোন বিন্দুতে বদ্ধতলের বিকিরণজনিত শক্তির ঘনত্ব অভিন্ন হইবে, এবং ঐ পরিমাণ কেবলমাত্র বিকিরকের নিঃসরণ ক্ষমতার উপর নির্ভর করিবে।

12·14. বিক্ষিপ্ত বিকিরণ (Diffuse radiation) :

কোন আবদ্ধ উত্তপ্ত পাত্রের ভিতর তলের প্রত্যেক অংশ হইতে বিকিরণ নিঃসৃত হয় এবং ঐ বিকীর্ণ রশ্মি পাত্রের গায়ে বিভিন্ন অংশে ক্রমাগত প্রতিফলিত হইতে থাকে। আবদ্ধ পাত্রে কোন তাপীয় বস্তু রাখিলে উহা হইতে বিকীর্ণ রশ্মি নির্গত হইয়া বারংবার পাত্রের গায়ে প্রতিফলিত হইতে থাকিবে। ঐ অবস্থায় উহার অভ্যন্তরে কোন একটি অংশে একটি তল কল্পনা করিলে ঐ তলের উপর বিভিন্ন দিক হইতে বিকীর্ণ রশ্মি আপতিত হইবে। আবদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরস্থিত বিকিরণকে এই কারণে বিক্ষিপ্ত বিকিরণ বা diffuse radiation বলা হয়।

পরবর্তী আলোচনায় দেখিব যে, কৃষ্ণ বস্তু হইতে নিঃসৃত বিকিরণ বা কৃষ্ণ বিকিরণ (black radiation) ও আবদ্ধ উত্তপ্ত পাত্রের অভ্যন্তরে বিক্ষিপ্ত বিকিরণের মধ্যে প্রকৃতিগত সাদৃশ্য বর্তমান। প্রকৃতপক্ষে কোন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণ ও একই উষ্ণতায় থাকা আবদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরস্থিত বিক্ষিপ্ত বিকিরণ অভিন্ন (কির্চ্চফের সূত্র—12·17 দ্রষ্টব্য)। এই কারণে কৃষ্ণ বিকিরণ সংক্রান্ত আলোচনায় অধিকাংশ ক্ষেত্রে আমরা আবদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরস্থিত বিক্ষিপ্ত বিকিরণ লইয়া আলোচনা করিব।

বিক্ষিপ্ত বিকিরণ কোন বিন্দুতে কোন নির্দিষ্ট দিকে অগ্রসর হইবে না এবং সেই কারণেই বিক্ষিপ্ত বিকিরণের মধ্যে বিকীর্ণ রশ্মির উপর লম্বভাবে

কোন তল কল্পনা করাও সম্ভব নয়। এই জন্যই বিক্ষিপ্ত বিকিরণ ক্ষেত্রে কোন বিন্দুতে বিকিরণের তীব্রতার পরিমাপ করা সম্ভব হয় না। আবদ্ধ পাত্রে বিক্ষিপ্ত বিকিরণের অবস্থা প্রতি একক আয়তনে শক্তির পরিমাণ দ্বারা স্থির করা হইবে। একক আয়তনে তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ ও $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে বিকীর্ণ শক্তি $u_\lambda\, d\lambda$ এবং একক আয়তনে মোট শক্তি $u=\int_0^\infty u_\lambda d\lambda$।

12·15. সমসারক ও সমসত্ত্ব বিক্ষিপ্ত বিকিরণ (Isotropic and homogeneous diffuse radiation) :

আবদ্ধ পাত্রের ভিতর কোন স্থানে যদি একটি অণু-তল রাখা যায় তবে আবদ্ধ পাত্রের ভিতর পৃষ্ঠের বিভিন্ন অংশ হইতে নিঃসৃত ও প্রতিফলিত (emitted and reflected) বিকীর্ণ শক্তি ঐ তলে আপতিত হইবে। তলটি একই স্থানে বিভিন্নভাবে ঘুরাইয়া রাখিলেও যদি নির্দিষ্ট সময়ে সর্বদাই ঐ তলের উপর আপতিত বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ সমান হয় তবে পাত্রের বিকিরণকে সমসারক বিক্ষিপ্ত বিকিরণ (isotropic diffuse radiation) বলা হয়। আবার তলটি পাত্রের বিভিন্ন স্থানে রাখিলেও যদি প্রতি সেকেণ্ডে ঐ তলের উপর আপতিত বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ একই থাকে তবে পাত্রের বিকিরণকে সমসত্ত্ব বিকিরণ (homogeneous radiation) বলা হয়। প্রমাণ করা যায় যে, বিক্ষিপ্ত বিকিরণ সমসারক হইলেই তাহা সমসত্ত্ব হইবে এবং সমসত্ত্ব হইলেই তাহা সমসারক হইবে। পরের আলোচনায় দেখা যাইবে আবদ্ধ পাত্রস্থিত বিক্ষিপ্ত বিকিরণ সর্বদা সমসারক ও সমসত্ত্ব গুণ-সম্পন্ন।

12·16. সমসারক বিক্ষিপ্ত বিকিরণের পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য (Surface brightness of isotropic diffuse radiation) :

পূর্বেই বলা হইয়াছে যে, বিক্ষিপ্ত বিকিরণের ক্ষেত্রে তীব্রতার সংজ্ঞা দেওয়া সম্ভব নয়। ঐ বিকিরণের গুণাগুণ (property) নির্দেশ করিতে শক্তির ঘনত্ব অপেক্ষক (energy density function) u_λ ব্যবহার করা যায়। অন্য একটি পরিমাপকের সাহায্যেও বিকিরণের বৈশিষ্ট্য নির্দেশ করা যায়। ইহাকে পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য বা surface brightness বলে।

বিকিরণ ক্ষেত্রের মধ্যে কোন বিন্দুতে একটি অণু-তল কল্পনা করিলে তাহার একক ক্ষেত্রের উপর দিয়া অভিলম্বের দিকে প্রতি সেকেণ্ডে একক ঘনকোণের মধ্যে যে পরিমাণ বিকীর্ণ শক্তি অগ্রসর হইবে তাহাকে বিকিরণ

ক্ষেত্রের পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য বা বিকিরণের আপেক্ষিক তীব্রতা (specific intensity of radiation) বলা হয়। একই পরিমাণ শক্তি ঐ সময়ে বিকিরণ ক্ষেত্রের মধ্যে রাখা একটি কাল্পনিক তলের একক ক্ষেত্র হইতে একক ঘণকোণে লম্ব দিকে বাহির হইতেছে বলিয়া ধরা যাইতে পারে। অন্যভাবে বলা যায় বিকিরণ ক্ষেত্রের পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য বিকিরণ ক্ষেত্রে রাখা কোন কাল্পনিক তলের নিঃসরণ ক্ষমতার সমান। তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ-র জন্য পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য K_λ হইলে λ ও $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে $K_\lambda\ d\lambda$ পরিমাণ বিকীর্ণ শক্তি বিকিরণের মধ্যে রাখা কোন তলের একক ক্ষেত্রকে একক ঘনকোণের মধ্যে লম্বভাবে অতিক্রম করিবে। মোট যে পরিমাণ শক্তি ঐভাবে একক ক্ষেত্রকে প্রতি সেকেণ্ডে অতিক্রম করে তাহার পরিমাণ

$$K=\int_0^\infty K_\lambda\, d_\lambda$$

K বিকিরণের মোট পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য।

পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য ও শক্তির ঘনত্বের মধ্যে সম্পর্ক (Relation between surface brightness and energy density of radiation)—আমরা পূর্বেই উল্লেখ করিয়াছি যে, বিক্ষিপ্ত বিকিরণে তীব্রতার পরিমাপ করা সম্ভব নয়। বিক্ষিপ্ত বিকিরণের জন্য উহার শক্তির ঘনত্ব অথবা পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য যে-কোন একটি পরিমাপকে জানা প্রয়োজন। স্বভাবতই ঐ কারণে বিক্ষিপ্ত বিকিরণের এই দুইটি পরিমাপকের মধ্যে একটি সম্বন্ধ থাকিবে।

বিক্ষিপ্ত বিকিরণের মধ্যে একটি গোলকের উপস্থিতি কল্পনা করিব। উহার অভ্যন্তরে বিকিরণ মূল দেওয়াল (actual boundary wall) হইতে নিঃসৃত ও প্রতিফলিত হওয়ার পর ঐ কাল্পনিক গোলক-পৃষ্ঠকে অতিক্রম করিয়া অগ্রসর হইয়াছে। আমরা চিন্তা করিতে পারি যে, ভিতরের বিকিরণ ঐ গোলক-পৃষ্ঠ হইতে সরাসরি নিঃসৃত হইয়াছে (simply emitted and not reflected)। এইভাবে চিন্তা করিলে ঐ তলের নিঃসরণ ক্ষমতা হইবে বিক্ষিপ্ত বিকিরণের পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য বা আপেক্ষিক তীব্রতা এবং তখন আমরা বিক্ষিপ্ত বিকিরণকে 'directed beam' হিসাবে চিন্তা করিতে পারিব।

কাল্পনিক গোলক-পৃষ্ঠে অণু-তল ds-কে অতিক্রম করিয়া λ ও $\lambda+d\lambda$

তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে যে বিকিরণ অগ্রসর হইবে তাহার জন্য ঐ গোলকের অভ্যন্তরে P বিন্দুতে বিকিরণের তীব্রতা হইবে

$$dI_\lambda\, d\lambda = K_\lambda\, d\lambda\, d\Omega_{SP} \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}12)$$

অণু-তল ds-কে অতিক্রম করিয়া যে বিকিরণ আসিয়াছে তাহার দরুন বিকিরণের তীব্রতার উল্লেখ করিতেছি বলিয়া dI লেখা হইয়াছে। P বিন্দুতে ds অণু-তল যে ঘনকোণ উৎপন্ন করে তাহাকে $d\Omega_{SP}$ লেখা হইল।

দিক্-নির্দিষ্ট বিকিরণের জন্য $u = \dfrac{I}{c}$ এবং $u_\lambda = \dfrac{I_\lambda}{c}$

ঐ কারণে গোলক-পৃষ্ঠে ds অণু-তলকে অতিক্রম করিয়া আসা λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের বিকিরণের জন্য P বিন্দুতে শক্তির ঘনত্ব হইবে

$$du_\lambda\, d\lambda = \frac{K_\lambda\, d\lambda\, d\Omega_{SP}}{c} \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}13)$$

তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ হইতে $\lambda + d\lambda$-র মধ্যে বিকিরণ গোলক-পৃষ্ঠের বিভিন্ন অংশ দিয়া উহার অভ্যন্তরে প্রবেশ করার ফলে P বিন্দুতে বিকিরণের ঘনত্ব হইবে

$$u_\lambda d\lambda = \int du_\lambda\, d\lambda = \frac{K_\lambda\, d\lambda}{c}\int d\Omega_{SP} = \frac{4\pi K_\lambda\, d\lambda}{c} \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}14)$$

সকল তরঙ্গদৈর্ঘ্যের কথা চিন্তা করিলে আবদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরে শক্তির ঘনত্ব হয়

$$u = \frac{4\pi}{c}\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} K_\lambda d\lambda = \frac{4\pi K}{c} \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}15)$$

উল্লেখ করা যায় যে, [12·13(f)] অনুচ্ছেদে আমরা কোন বিন্দুতে শক্তির ঘনত্ব নির্ণয় করিয়াছি [সমীকরণ (12·11a) ও (12·11b)]। ঐ দুই সমীকরণে e_λ-র পরিবর্তে K_λ ও e-এর পরিবর্তে K বসাইলে আমরা সরাসরি সমীকরণ (12·14) ও (12·15)-এ পৌঁছাইব।

12·17. আবদ্ধস্থানে বিকিরণে সাম্যাবস্থা—কির্চফের সূত্র ও কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণ (Equilibrium of radiation within an enclosure—Kirchhoff's law and black body radiation) :

কোন উষ্ণ বদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরে উহার ভিতরের তল হইতে ক্রমাগত বিকিরণ বাহির হইতে থাকিবে। ঐ বিকিরণ আবদ্ধ পাত্রের ভিতর দিয়া বাহিরে আসিতে না পারিলে আবদ্ধ স্থানে বিকিরণের পরিমাণ বৃদ্ধি পাইবে এবং

ক্রমাগত পাত্রের গায়ে বিকীর্ণ রশ্মি প্রতিফলিত ও শোষিত হইতে থাকিবে। বিকিরণ হইতে দেওয়াল যে পরিমাণ শক্তি শোষণ করে তাহার পরিমাণ নির্ভর করে পাত্রের অভ্যন্তরে বিকিরণের পরিমাপের উপর। প্রথম অবস্থায় যে পরিমাণে বিকিরণ ভিতরের পৃষ্ঠ হইতে নিঃসৃত হয় সেই তুলনায় দেওয়াল যে পরিমাণে শক্তি শোষণ করে তাহা খুবই কম। এই কারণে প্রথমদিকে বদ্ধস্থানে ক্রমাগত বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ বৃদ্ধি পাইতে থাকে এবং ইহার ফলে প্রতি সেকেণ্ডে পাত্র বিকিরণ হইতে যে পরিমাণ শক্তি শোষণ করে তাহার পরিমাণও বৃদ্ধি পায়। পাত্রের অভ্যন্তরে বিকিরণের পরিমাণ বৃদ্ধি পাইয়া এমন একটি অবস্থায় পৌঁছায় যখন পাত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে যে পরিমাণে বিকীর্ণ শক্তি নিঃসৃত হয় প্রতি সেকেণ্ডে পাত্র বদ্ধ বিকিরণ হইতে সেই একই পরিমাণ শক্তি শোষণ করে। এই অবস্থায় বদ্ধ বিকিরণকে সাম্য-বিকিরণ (equilibrium radiation) বলা হয়।

সাম্যাবস্থায় পাত্রটির প্রত্যেকটি অণু-তলে এবং প্রতিটি সীমিত তরঙ্গদৈর্ঘ্যে (for each elementary area and for each spectral range) বিকিরণ ও শোষণের মধ্যে সাম্য থাকিতে হইবে—নহিলে পাত্রে আবদ্ধ বিকিরণে সাম্য বিঘ্নিত হইবে।

মনে করা যাক, একটি তাপীয় উৎসের সহিত যুক্ত থাকার কারণে কোন একটি আবদ্ধ তলের উষ্ণতা T-তে স্থির থাকে। ঐ পাত্রের ভিতরে সাম্যাবস্থায় যে বিকীর্ণ শক্তি থাকে তাহার কতগুলি গুরুত্বপূর্ণ বৈশিষ্ট্য আছে। এই বৈশিষ্ট্যগুলি হইতেছে—

1. বাহির হইতে যে-কোন উষ্ণতার যে-কোন বস্তুকে পাত্রে প্রবেশ করাইলে সাম্যাবস্থায় বস্তুটির উষ্ণতা T হইবে।

2. পাত্রের ভিতরে বিকিরণে সমসারক ও সমসত্ত্ব গুণ বর্তমান (isotropic homogeneous diffuse radiation)। উহার প্রকৃতি ও পরিমাণ নির্দেশ করিতে শক্তির ঘনত্ব অপেক্ষক (energy density function) u_λ অথবা পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য K_λ ব্যবহার করা হইবে।

3. পাত্রের ভিতর কোন বস্তু প্রবেশ করাইলে অথবা পাত্রের ভিতরের তলটিতে কোন কিছুর প্রলেপ দিয়া উহার নিঃসরণ ক্ষমতার পরিবর্তন ঘটাইলে u_λ বা K_λ-র কোন পরিবর্তন হইবে না অর্থাৎ ঐ বিকিরণে u_λ ও K_λ কেবলমাত্র পাত্রের উষ্ণতা T-এর উপরে নির্ভর করিবে।

4. $K_\lambda(T) = T$ উষ্ণতায় কৃষ্ণ বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতা।

তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে আবদ্ধ বিকিরণের এই ধর্মগুলিকে প্রমাণ করিতে পারিব।

প্রমাণ—

1. প্রথমেই আমরা প্রমাণ করিব যে, নির্দিষ্ট উষ্ণতার আবদ্ধ পাত্রের ভিতরে রাখা কোন বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতা, শোষণ ক্ষমতা এবং উষ্ণতা যাহাই হউক না কেন সাম্যাবস্থায় উহার উষ্ণতা পাত্রের উষ্ণতার সমান হইবে।

মনে করি, কোন আবদ্ধ পাত্রকে T উষ্ণতায় রাখা হইয়াছে এবং উহার অভ্যন্তরে কোন বস্তু A-কে প্রবেশ করানো হইল। বস্তু A হইতে বিকীর্ণ শক্তি নিঃসৃত হইবে এবং একই সময়ে উহা পাত্রের অভ্যন্তরস্থিত বিকিরণ হইতে শক্তি শোষণ করিবে। বিকিরণ ও শোষণের হার সমান হইলে A সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইবে। ধরা যাক, যে সাম্যাবস্থায় A-র উষ্ণতা T' এবং $T' < T$। এই অবস্থায় বস্তু A এবং আবদ্ধ পাত্রটিকে ভিন্ন উষ্ণতার দুইটি তাপীয় উৎস হিসাবে ব্যবহার করিয়া একটি কার্নো এঞ্জিন চালনা করা যাইতে পারে। উভয়ের উষ্ণতা সমান না হওয়া পর্যন্ত এঞ্জিন কার্য করিতে পারিবে। উষ্ণতা সমান হওয়ার পর বিকিরণ ও শোষণ ক্রিয়ায় A পুনরায় সাম্যাবস্থায় প্রত্যাবর্তন করে এবং পুনরায় উহার উষ্ণতা হয় T'। ইহার ফলে পুনরায় উহাদের মধ্যে কার্নো এঞ্জিন চালনা করিয়া কার্য পাওয়া যায়। এইভাবে দ্বিতীয় কোন উৎসকে কম উষ্ণতায় না রাখিয়া ক্রমাগত কার্য করা দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে কোনক্রমেই সম্ভব নয়। সুতরাং $T' \nless T$ এবং ঐ একই কারণে $T' \ngtr T$।

উপরের আলোচনায় বদ্ধ পাত্রের ভিতরে রাখা বস্তুটির নিঃসরণ-ক্ষমতা, শোষণ ক্ষমতা এবং প্রারম্ভিক উষ্ণতা সম্পর্কে কোন আলোচনা করা হয় নাই। সুতরাং প্রথম সিদ্ধান্তটি প্রমাণিত হইল।

2. প্রিভোস্ট-এর বিনিময় মতবাদ অনুসারে বিকিরক হইতে মোট বিকিরণ কেবলমাত্র বস্তুর প্রকৃতি এবং উষ্ণতার উপর নির্ভর করে—আবদ্ধ পাত্রের উষ্ণতা T হইলে উহার অভ্যন্তরে কোন বস্তুকে রাখিলে উহার উষ্ণতাও T হইবে—ফলে ঐ পাত্রের ভিতরে বস্তুকে যে-কোন স্থানে রাখা যাক এবং যেভাবেই ঘুরানো হোক না কেন বস্তু হইতে প্রতি সেকেণ্ডে মোট বিকিরণের কোন তারতম্য হইবে না। বস্তুটি সাম্যাবস্থায় থাকে বলিয়া অনুমান করা যায় যে, আবদ্ধ স্থানে বস্তুকে যে-কোন স্থানে যে-কোন দিকে ঘুরাইয়া

বসানো সত্ত্বেও উহার উপর প্রতি সেকেণ্ডে একই পরিমাণ বিকিরণ আসিয়া আপতিত হইবে। পাত্রের অভ্যন্তরে প্রতিটি বিন্দুতে প্রত্যেক দিক হইতে যে বিকিরণ আসিতেছে তাহাদের প্রকৃতি ও পরিমাণ অভিন্ন হইলে (identical in quality and quantity)—অর্থাৎ আবদ্ধ বিকিরণে সমসত্ত্ব ও সমসারক গুণ থাকিলে তবেই ইহা সম্ভব হইবে।

3. নির্দিষ্ট উষ্ণতায় রাখা আবদ্ধ তলের অভ্যন্তরে বিকিরণে সাম্যাবস্থা সৃষ্টি হওয়ার পরে যতই অপেক্ষা করি না কেন, ঐখানে রাখা বস্তুর উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না। সাম্যাবস্থায় বিকিরকের অণু-তল হইতে প্রতি সেকেণ্ডে তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ ও $\lambda + d\lambda$-র মধ্যে যে পরিমাণ বিকিরণ নিঃসৃত হয় অণু-তলটি বিকিরণ হইতে ঐ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে প্রতি সেকেণ্ডে ঠিক একই পরিমাণ শক্তি শোষণ করে। কোন তল হইতে বিকিরণের হার কেবলমাত্র উহার উষ্ণতার উপর নির্ভর করিয়া থাকে, পক্ষান্তরে বিকীর্ণ শক্তি শোষণের হার নির্ভর করে পাত্রস্থিত বিকিরণে u_λ বা K_λ-র উপরে। অতএব পাত্রের উষ্ণতা T স্থির রাখিয়া উহার অভ্যন্তরে অন্য যে-কোন বস্তুকে আনা যাক না কেন u_λ বা K_λ-র কোন পরিবর্তন হইবে না।

এইবার ভিন্ন বস্তুতে তৈয়ারী দুইটি আবদ্ধ তল কল্পনা করি এবং মনে করি উভয়ের উষ্ণতা সমান। কোন বস্তুকে প্রথম পাত্রের মধ্যে এবং পরে দ্বিতীয় পাত্রের মধ্যে রাখিলে প্রতিটি ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থায় উহার উষ্ণতা একই হইবে। যেহেতু উভয় ক্ষেত্রে বস্তু সাম্যাবস্থায় থাকে সেই কারণে প্রথম ও দ্বিতীয় পাত্রের অভ্যন্তরে u_λ বা K_λ একই হইবে।

অতএব সাম্যাবস্থায় আবদ্ধ বিক্ষিপ্ত বিকিরণে $u_\lambda = u_\lambda$ (T) এবং $K_\lambda = K_\lambda$ (T)—পাত্রের উষ্ণতা স্থির থাকিলে উহার নিঃসরণ ক্ষমতা যাহাই হউক না কেন এবং উহার অভ্যন্তরে যে-কোন বস্তুকেই প্রবেশ করানো যাক না কেন u_λ বা K_λ-র কোন পরিবর্তন হইবে না।

4. বিভিন্ন পরীক্ষা হইতে দেখা গিয়াছে যে, উত্তম বিকিরক উত্তম শোষকও বটে। বদ্ধ বিকিরণের মধ্যে রাখা কোন তল একই সঙ্গে বিকিরণ ও শোষণ প্রক্রিয়া চালাইয়া সাম্যাবস্থায় পৌঁছাইবে। পরীক্ষার এই সিদ্ধান্ত হইতে কির্চফ্‌ অনুমান করেন যে, একই উষ্ণতায় বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতা ও শোষণ-ক্ষমতার মধ্যে একটি সম্পর্ক থাকে। পরে কির্চফ্‌ তত্ত্বীয় প্রমাণে এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে,

$$\frac{e_\lambda(T)}{a_\lambda(T)} = K_\lambda(T) = e_{B\lambda}(T) = \text{ধ্রুবক}\ (\lambda, T) \quad \cdots \quad (12{\cdot}15)$$

e_λ (T) এবং a_λ (T) যথাক্রমে T উষ্ণতায় λ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতা ও শোষণ ক্ষমতা, K_λ (T) হয় T উষ্ণতায় রাখা পাত্রের অভ্যন্তরে সাম্য বিকিরণে λ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য। $e_{B\lambda}$(T) ঐ উষ্ণতায় একই তরঙ্গদৈর্ঘ্যে কৃষ্ণ বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতা। উপরের সূত্রটিকে কির্চফের সূত্র বলা হয়।

কির্চ্চফ্ সূত্রের প্রমাণ—

মনে করি, কোন আবদ্ধ স্থানে রাখা অণু-তল ds একই সঙ্গে বিকিরণ ও শোষণ কার্য চালাইয়া সাম্যাবস্থায় পৌঁছিয়াছে। ধরা যাক, T উষ্ণতায় λ এবং $\lambda+d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে ds তলের নিঃসরণ ক্ষমতা ও শোষণ ক্ষমতা যথাক্রমে e_λ ও a_λ।

অণু-তল ds হইতে প্রতি সেকেণ্ডে $d\omega$ ঘনকোণের মধ্যে ds তলের উপর অঙ্কিত লম্বের সহিত θ কোণে (solid angle-এর axis ds-তলের অভিলম্বের সহিত θ কোণে আছে) তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ ও $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে নিঃসৃত বিকীর্ণ শক্তি

$$e_\lambda\, d\lambda\, ds \cos\theta . d\omega \qquad \cdots \quad [\text{ সমীকরণ } (12\cdot6)]$$

ধ্রুবীয় কোণ বা অক্ষ কোটি (polar angle or colatitude) θ হইতে $\theta+d\theta$ এবং দিগংশ (azimuth) ϕ হইতে $\phi+d\phi$-এর মধ্যে সীমিত কোন অণু-তল dA যদি O-তে (ds-এর কেন্দ্র বিন্দু) $d\omega$ ঘনকোণ উৎপন্ন করে তবে তাহার পরিমাপ,

$$d\omega = \sin\theta . d\theta\, d\phi$$

সুতরাং কল্পিত শঙ্কুর ভিতর দিয়া ds তল হইতে প্রতি সেকেণ্ডে λ হইতে $\lambda+d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসৃত বিকিরণ

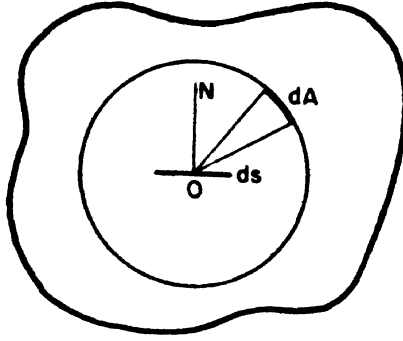
$$e_\lambda\, d\lambda\, ds \sin\theta \cos\theta\, d\theta\, d\phi$$

ds তল হইতে প্রতি সেকেণ্ডে λ ও $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে চতুর্দিকে নিঃসৃত মোট বিকিরণের পরিমাণ

$$e_\lambda\, d\lambda\, ds \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= \pi\, e_\lambda\, d\lambda\, ds$$

সাম্যাবস্থায় তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ ও $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে এই পরিমাণ শক্তি ds তল শোষণ করিবে। এইজন্য ds তলের উপর প্রতি সেকেণ্ডে λ ও $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে মোট যে বিকিরণ আসিয়া আপতিত হইবে আমরা কেবলমাত্র সেইটুকুই হিসাব করিব।

মনে করা যাক যে, ds-এর উপর আপতিত বিকিরণ আবদ্ধ স্থানের মধ্যে রাখা কোন কল্পিত গোলক-পৃষ্ঠকে অতিক্রম করিয়া অগ্রসর হইয়াছে

চিত্র 12·14

(চিত্র 12·14)। আবদ্ধ বিকিরণে প্রত্যেকটি বিন্দুতে পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য K_λ একই থাকে এবং এই কারণে অনুমান করা যায় যে, K_λ নিঃসরণ ক্ষমতা সম্পন্ন অর্ধ গোলকপৃষ্ঠ হইতে যে পরিমাণ বিকিরণ নিঃসৃত হইবে তাহাই ds তলের উপর আপতিত হইবে।

গোলক-পৃষ্ঠে অণু-তল dA-র ধ্রুবীয় নির্দেশাঙ্ক r, θ হইতে $\theta+d\theta$ এবং ϕ হইতে $\phi+d\phi$-এর মধ্যে আছে। প্রতি সেকেণ্ডে λ এবং $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে dA হইতে ds অভিমুখে বিকিরণ হইবে

$$\frac{K_\lambda\, d\lambda\, dA\, ds \cos\theta}{r^2} \quad \cdots \text{[সমীকরণ 12·8a]}$$

এক্ষণে, $dA = r^2 \sin\theta\, d\theta d\phi$ (পরিশিষ্ট দেখ)

সুতরাং dA হইতে λ ও $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে যে বিকিরণ ds তলে আপতিত হয় তাহা

$$K_\lambda\, d\lambda\, ds \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi$$

এবং ds তলের উপর উহার সম্মুখস্থ অর্ধ-গোলক হইতে প্রতি সেকেণ্ডে λ ও $\lambda+d\lambda$-র মধ্যে আপতিত বিকিরণ

$$K_\lambda\, d\lambda\, ds \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= \pi K_\lambda\, d\lambda\, ds$$

বিকিরণে সাম্যাবস্থার কারণে উহার মধ্যে রাখা যে-কোন অণু-ক্ষেত্র কর্তৃক যে-কোন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকিরণ ও শোষণের পরিমাণ সমান হইবে।

$$\therefore \quad \pi e_\lambda \, d\lambda \, ds = a_\lambda \pi \, K_\lambda \, d\lambda \, ds$$

অথবা $$e_\lambda = a_\lambda \, K_\lambda$$

বা $$\frac{e_\lambda(T)}{a_\lambda(T)} = K_\lambda(T)$$

[যেহেতু e_λ, a_λ ও K_λ প্রত্যেকেই উষ্ণতার অপেক্ষক]

মনে করি, আবদ্ধ স্থানে একটি কৃষ্ণ বস্তুকে রাখা হইয়াছে। কৃষ্ণ বস্তুর শোষণ ক্ষমতা $a_B = 1$। কৃষ্ণ বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতা e_B লিখিলে,

$$e_{B\lambda}(T) = K_\lambda(T)$$

অতএব $$\frac{e_\lambda(T)}{a_\lambda(T)} = K_\lambda(T) = e_{B\lambda}(T)$$

কির্শ্চফের প্রমাণ হইতে জানা গেল যে, কোন বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতা ও শোষণ ক্ষমতার অনুপাত একটি চিরন্তন ধ্রুবক (universal constant) এবং এই ধ্রুবকটি হয় ঐ একই উষ্ণতায় কৃষ্ণ বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতার সমান। ধ্রুবকটি তরঙ্গদৈর্ঘ্য ও উষ্ণতার কোন অপেক্ষক হইবে। তাপগতিতত্ত্বের আলোচনায় এই অপেক্ষকটির প্রকৃতি নির্দেশ করা সম্ভব নয়।

কির্শ্চফের সূত্র হইতে আমরা কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে আসিতে পারি। এই সিদ্ধান্তগুলি হইল—

1. কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণ ও একই উষ্ণতায় রাখা বদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরস্থিত সাম্য-বিকিরণ সমগুণ সম্পন্ন।

2. কোন বস্তুর পক্ষে $e_\lambda(T)/a_\lambda(T)$ একটি ধ্রুবক—ইহার অর্থ এই যে, বস্তুর বিকিরণ ক্ষমতা ও শোষণ ক্ষমতা পরস্পরের নিরপেক্ষ ধর্ম নহে। আমরা ইচ্ছামত বস্তুর শোষণ ক্ষমতা স্থির রাখিয়া বিকিরণ ক্ষমতা পরিবর্তন করিতে পারি না—পক্ষান্তরে বিকিরণ ক্ষমতা স্থির রাখিয়া শোষণ ক্ষমতা পরিবর্তন করা যায় না। যদি কোন বস্তুর বিকিরণ ক্ষমতা বেশী হয় তবে উহার শোষণ করিবার ক্ষমতাও বেশী হইবে। কৃষ্ণ বস্তুর শোষণ ক্ষমতা সর্বাধিক এবং ঐ কারণে অনুমান করা যায় যে, নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কৃষ্ণ বস্তু অন্যান্য সব বস্তুর চেয়ে বেশী উজ্জ্বল দেখাইবে। এই সিদ্ধান্ত আপাতবিরোধী মনে হইতে

পারে—কারণ আমরা সাধারণত প্রতিফলিত আলোকে বস্তু দেখিয়া থাকি। সম্পূর্ণ অন্ধকার ঘরে যদি infra-red dectector-এর সাহায্যে প্রত্যেক বস্তু হইতে বিকীর্ণ রশ্মি মাপিয়া বস্তুর উজ্জ্বলতা পরীক্ষা করা যায় তবে দেখা যাইবে কৃষ্ণ বস্তুই সর্বাপেক্ষা উজ্জ্বল।

3. কির্চফের সূত্রের আর একটি প্রয়োজনীয় সিদ্ধান্ত শ্বেত বস্তু বা আদর্শ প্রতিফলক সম্পর্কে। এই সূত্র হইতে জানা যায় যে, কোন বস্তুর ক্ষেত্রে $a_\lambda = 0$ হইলে $e_\lambda = 0$ হইবে। অর্থাৎ আদর্শ প্রতিফলককে যতই উত্তপ্ত করা যাক না কেন উহা হইতে বিকীর্ণ শক্তি বাহির হইবে না।

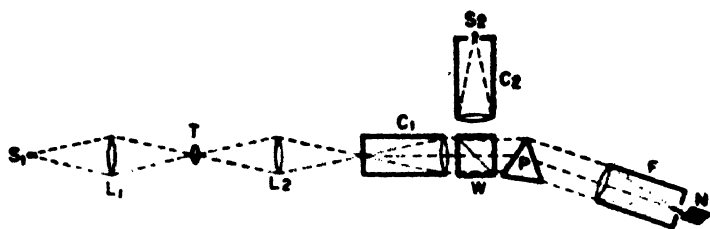
আমরা পূর্বেই উল্লেখ করিয়াছি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় আবদ্ধ তলের ভিতরে যে বিকীর্ণ শক্তি তাহার প্রকৃতি ও পরিমাণ—অর্থাৎ u_λ বা K_λ কেবলমাত্র পাত্রের উষ্ণতা T-এর উপর নির্ভর করে। আবদ্ধ তলটি যদি আদর্শ প্রতিফলক হয় তাহা হইলে এই সিদ্ধান্তটি গ্রহণযোগ্য হইবে না। এক্ষেত্রে $K_\lambda = \frac{e_\lambda}{a_\lambda} = \frac{0}{0}$ একটি অনির্দিষ্ট রাশি হইবে।

অর্থাৎ, আদর্শ প্রতিফলকের মধ্যে আবদ্ধ থাকিলে বিকীর্ণ শক্তির প্রকৃতি ও পরিমাণ উষ্ণতার দ্বারা নির্দিষ্ট হয় না। যে-কোন প্রকারের বিকিরণ উহার মধ্যে সাম্যাবস্থায় থাকিতে পারে।

4. এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা যায় যে, কির্চফের সূত্র কেবলমাত্র উষ্ণতাজাত বিকিরণের জন্যই প্রযোজ্য। পটি-বর্ণালী ও রেখা-বর্ণালীর সৃষ্টি হয় অণু-পরমাণুর গঠন সংক্রান্ত অবস্থা (internal structure) পরিবর্তনের ফলে। এই বিকিরণ উষ্ণতাজাত বিকিরণ নয়। এক্ষেত্রে গুণগত বিচারে (qualitative sense) কির্চফের সূত্র সঠিক হইলেও হইতে পারে কিন্তু সংখ্যাগত বিচারে (quantitative sense) এই সূত্রটি যথার্থ নয়। রেখা-বর্ণালী ও পটি-বর্ণালীর উৎসগুলির ভিতর দিয়া নিরবচ্ছিন্ন বিকিরণ (continuous radiation) যাইবার সময় নিঃসৃত তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শক্তি শোষণ হয়। কিন্তু ঐ ক্ষেত্রে e_λ/a_λ অনুপাতটি একই উষ্ণতায় প্রদীপ্ত কঠিন পদার্থের এই অনুপাত হইতে পৃথক্ হইয়া থাকে।

12·18. কির্চফ্-সূত্রের পরীক্ষা (Experimental verification of Kirchhoff's law) :

Pflüger-এর পরীক্ষা হইতে কির্চফের সূত্রের যাথার্থ্য প্রমাণিত হয়।

এক্ষেত্রে একটি পাতলা tourmaline crystal কর্তৃক *o*-রশ্মি এবং *e*-রশ্মিতে (ordinary ray ও extra ordinary ray) বিকিরণ ও শোষণের পরিমাণ স্থির করা হইবে। চিত্র (12·15)-এ এই পরীক্ষার বন্দোবস্ত দেখানো হইল।

চিত্র 12·15

S_1 উৎস হইতে আলোক রশ্মি L_1 লেন্সের সাহায্যে tourmaline crystal T-এর উপর ফেলা হইবে। T-হইতে বাহিরে আসার পর L_2 লেন্সের সাহায্যে আলোক রশ্মি অক্ষীকারক যন্ত্র (collimeter) C_1-এর মুখে আসিয়া পড়ে। সমান্তরাল আলোক রশ্মি C_1 হইতে Lummer-Brodhun spectrophotometer-এ প্রবেশ করিবে। এই যন্ত্রে C_1-এর দিকে প্রথমেই থাকে একটি ঘনক (W)। ঘনকটিকে উহার কর্ণ (diagonal) বরাবর দুইটি অংশে ভাগ করিয়া সংযোগতলটিতে পারার প্রলেপ দেওয়া হইয়াছে। সংযোগতলে প্রতিফলিত ও সংবাহিত আলোকের তীব্রতা সমান হইতে পারে এরূপ ব্যবস্থা করা হয়। পরে প্রিজম P ও টেলিস্কোপ F-এর ভিতর দিয়া অগ্রসর হওয়ার পর আলোক রশ্মি নিকল-প্রিজম (Nichol prism) N-এর উপর আপতিত হইবে। অন্যদিকে প্রমাণ-আলোক-উৎস (standard light source) S_2 হইতে আলোক রশ্মি W-ঘনকের সংযোগতলে প্রতিফলিত হইয়া নিকল-প্রিজমে প্রবেশ করে। বিভিন্ন অবস্থায় S_1 হইতে T হইয়া যে বিকিরণ Nichol-এর উপর আপতিত হয় উহার তীব্রতা S_2 হইতে আসা বিকিরণের সহিত তুলনা করিয়া স্থির করা হয়।

এই পরীক্ষায় প্রথমে crystal-টি স্থির উষ্ণতায় রাখিয়া আলোক উৎস S_1 কে সরাইয়া ফেলা হইবে। এই অবস্থায় T হইতে নিঃসৃত কোন বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের বিকিরণকে নিকল-প্রিজমের সাহায্যে S_2 হইতে আসা একই

তরঙ্গদৈর্ঘ্যের বিকিরণের সঙ্গে তুলনা করা হয়। নিকলটি থাকায় পৃথক্‌ভাবে o-রশ্মি এবং e-রশ্মির তীব্রতা স্থির করা যাইবে। পরে T-কে স্থানচ্যুত না করিয়া S_1-কে লেন্স L_1-এর পিছনে বসানো হইবে। S_1 হইতে নিঃসৃত বিকিরণ T-কে অতিক্রম করিবে এবং ঐ সঙ্গে T নিজেও বিকিরণের উৎস হিসাবে কাজ করিবে। উভয়ের মিলিত বিকিরণে পূর্বের ঐ একই তরঙ্গদৈর্ঘ্যে o-রশ্মি এবং e-রশ্মির তীব্রতা মাপা হয়। এবং শেষে T-কে সরাইয়া ফেলিয়া কেবলমাত্র S_1 হইতে নিঃসৃত বিকিরণ লইয়া ঐ একই পরীক্ষা করা হইবে।

মনে করি, T-এর উপর আপতিত বিকিরণের তীব্রতা I —সেক্ষেত্রে উহাকে অতিক্রম করিবার পর আলোকের তীব্রতা হইবে

$$It = I(1 - a - r)$$

t, a ও r যথাক্রমে crystal এর সংবাহিতাঙ্ক, শোষিতাঙ্ক ও প্রতিফলনাঙ্ক নির্দেশ করে। পরীক্ষার প্রথম পর্যায়ে আমরা crystal-এর o-রশ্মি এবং e-রশ্মিতে বিকিরণের ক্ষমতা E_o এবং E_e জানিতে পারিব। S_1 উৎস হইতে tourmaline crystal-এর o-রশ্মি এবং e-রশ্মি অভিমুখে (T-এর পরিবর্তে) বিকিরণের তীব্রতা I_o এবং I_e ধরিলে দ্বিতীয় ধাপে পাই $(I_o t_o + E_o)$ এবং $(I_e t_e + E_e)$ এবং শেষ ধাপে কেবলমাত্র I_o এবং I_e। ইহাদের সাহায্যে সহজেই আমরা tourmaline crystal-এর ক্ষেত্রে o-রশ্মি এবং e-রশ্মিতে সংবাহিতাঙ্ক t_o এবং t_e হিসাব করিতে পারি।

এক্ষণে, $t = (1 - r - a)$, এবং $r = \left(\frac{\mu - 1}{\mu + 1}\right)^2$ —এই সমীকরণ-দুইটির সাহায্যে সহজেই o-রশ্মি এবং e-রশ্মির জন্য শোষিতাঙ্ক a_o ও a_e হিসাব করিতে পারি। Pflüger এই পরীক্ষায় দেখা যায়—

$$\frac{a_e}{a_o} = \cdot 650 \text{ এবং } \frac{E_e}{E_o} = \cdot 641$$

অনুপাত দুইটি প্রায় সমান বলিয়া polarised component দুইটির ক্ষেত্রে বিকিরণ ক্ষমতা ও শোষণ ক্ষমতার অনুপাত একই হইবে বলা যায়। কির্চফের মূল সূত্রে বলা হইয়াছে যে, একই উষ্ণতায় ও একই তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিভিন্ন বস্তুর বিকিরণ ক্ষমতা ও শোষণ ক্ষমতা একই হইবে। Pflüger-এর এই পরীক্ষায় বিভিন্ন বস্তু লইয়া পরীক্ষা করা হয় নাই। Tourmaline

crystal-এর পক্ষে o-রশ্মিকে শোষণ করিবার ক্ষমতা খুব বেশী এবং e-রশ্মিকে শোষণ করিবার ক্ষমতা খুব কম। এই পরীক্ষায় কেবলমাত্র দেখানো হইল যে, polarised component দুইটির জন্য বিকিরণ ক্ষমতা ও শোষণ ক্ষমতা পৃথক্ হওয়া সত্ত্বেও ইহাদের অনুপাত দুইটি ক্ষেত্রেই সমান। পরীক্ষায় ব্যবহৃত tourmaline crystal-টির বেধ (thickness) খুবই কম হওয়া বাঞ্ছনীয় নতুবা crystal o-রশ্মিকে সম্পূর্ণরূপে শোষণ করিয়া লইবে।

12·19. কির্চ্চফ্-সূত্রের প্রয়োগ (Application of Kirchhoff's law):

কির্চ্চফের সূত্র হইতে আমরা জানিতে পারি যে, কোন বস্তু যদি বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের তরঙ্গকে উত্তমরূপে বিকিরণ করিতে পারে তবে ঐ তরঙ্গ বস্তুর উপর আপতিত হইলে বস্তু উহাকে প্রভূত পরিমাণে শোষণ করিবে। পক্ষান্তরে কোন বস্তুর পক্ষে বিশেষ তরঙ্গকে শোষণ করিবার ক্ষমতা বেশী হইলে ঐ বস্তু হইতে একই তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসরণও বেশী হইবে। কৃষ্ণ বস্তু যে-কোন দৈর্ঘ্যের আপতিত তরঙ্গকে সম্পূর্ণরূপে শোষণ করে এবং উত্তপ্ত কৃষ্ণ বস্তু হইতে সকল তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকিরণ নিঃসৃত হইতে থাকে। কয়েকটি উদাহরণ হইতে কির্চ্চফ্-সূত্রের এই বৈশিষ্ট্য বুঝা যাইবে—

1. একটি চীনামাটির পাত্রের কিছুটা অংশে ভূষা কালি লাগানো হইল। কিছুক্ষণ উহাকে সূর্যালোকে রাখিয়া দিলে দেখিতে পাইব যে, অন্য যে-কোন অংশের চেয়ে কালি মাখানো অংশটি বেশী মাত্রায় উত্তপ্ত হইয়াছে। পাত্রটিকে পরে একটি চুল্লীর উপরে রাখিয়া উত্তপ্ত করা হইল, এইবার উহাকে একটি অন্ধকার ঘরে লইয়া গেলে কালি মাখানো অংশটি অন্যান্য অংশের তুলনায় বেশী উজ্জ্বল বলিয়া বোধ হইবে। কালি মাখানো অংশটি অন্য অংশের চেয়ে অধিক পরিমাণে বিকীর্ণ শক্তি শোষণ করিয়াছে বলিয়া ঐ অংশটি সহজেই উত্তপ্ত হইয়াছে। পক্ষান্তরে উত্তপ্ত হওয়ার পর ঐ অংশ হইতে অধিক পরিমাণে বিকিরণ নিঃসৃত হয় বলিয়া উহাকে উজ্জ্বল বলিয়া বোধ হয়।

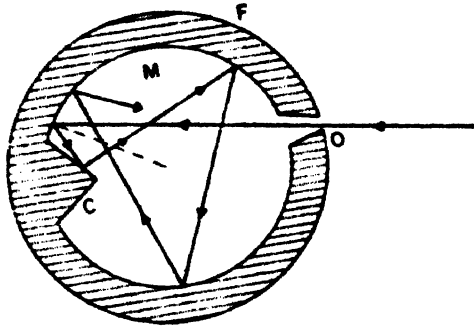
2. সূর্যালোক লাল কাঁচের ভিতর দিয়া অগ্রসর হইবার সময় লাল ভিন্ন অন্যান্য বর্ণের তরঙ্গ শোষণ করে। লালের পরিপূরক বর্ণ (complimentary colour) হয় সবুজ—সবুজ বর্ণাঞ্চলের তরঙ্গ লাল কাঁচ সম্পূর্ণরূপে শোষণ করিয়া নেয়। অন্ধকার ঘরে লাল কাঁচকে উত্তপ্ত করিলে উহা

সবুজ দেখায়। কারণ, লাল কাঁচ উত্তপ্ত হইলে উহা হইতে অন্য যে-কোন দৈর্ঘ্যের তরঙ্গের তুলনায় সবুজ বর্ণাঞ্চলে বিকিরণের পরিমাণ অনেক বেশী।

3. কির্চ্চফ্-সূত্রের সর্বাপেক্ষা গুরুত্বপূর্ণ প্রয়োগ দেখা যায় সৌর-বর্ণালীতে ফ্রানহফারের D-রেখা-বর্ণালীর উৎপত্তি বিশ্লেষণে। ফ্রানহফার (Fraunhofer) সৌর-বর্ণালীতে কয়েকটি কালো রেখা লক্ষ্য করেন—ইহা শোষণ বর্ণালী বা absorption spectrum-এর অনুরূপ। ঐ রেখাগুলিকে ইংরাজী বর্ণমালার A, B, C, D ··· অক্ষর দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। ফ্রানহফার উহাদের তরঙ্গদৈর্ঘ্য নির্ণয় করিতে সক্ষম হন, কিন্তু ঐ রেখাগুলি কিভাবে উৎপত্তি হইয়াছে তাহার কোনরূপ ব্যাখ্যা দিতে পারেন নাই। পরে অন্য কয়েকটি নক্ষত্রের বর্ণালীতেও একই ধরনের কালো রেখা লক্ষ্য করা গিয়াছে। সোডিয়ামের শিখর-বর্ণালী ও সৌর-বর্ণালীকে একযোগে পরীক্ষা করিয়া দেখা যায় যে, সোডিয়াম বর্ণালীর হলুদে রেখা-দুইটি ও সৌর-বর্ণালীর D_1, D_2 রেখা photographic film-এ একই জায়গায় পড়ে—অর্থাৎ উহাদের তরঙ্গদৈর্ঘ্য সমান। কির্চ্চফ্ তাহার ঐ সূত্রের প্রয়োগে সৌর-বর্ণালীতে D রেখাদ্বয়ের উৎপত্তি ব্যাখ্যা করিতে সক্ষম হন।

ঠিকভাবে উত্তেজিত করিতে পারিলে সোডিয়াম হইতে D রেখাদ্বয়ের তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকিরণ বাহির হইবে। কির্চ্চফ্-সূত্র অনুসারে সাদা আলো সোডিয়ামের উপর পড়িলে D-রেখার প্রতিষঙ্গী তরঙ্গকে (corresponding wavelength) সোডিয়াম শোষণ করিয়া লইবে এবং ইহার ফলে দুইটি কালো রেখার (absorption line) সৃষ্টি হইবে। সূর্যের আলোকমণ্ডল (photosphere) হইতে সাদা আলো অপেক্ষাকৃত শীতল গ্যাসীয় আবরণের বর্ণমণ্ডলকে (chromosphere) অতিক্রম করিবার সময় বর্ণমণ্ডলে উপস্থিত সোডিয়াম বাষ্প কর্তৃক শোষিত হয়। কাজেই বর্ণমণ্ডল অতিক্রম করিয়া আসা আলো পৃথিবীতে পৌঁছাইলে উহার বর্ণালী নিরবচ্ছিন্ন হইবে ঠিকই, কিন্তু শোষিত বিকিরণের তরঙ্গদৈর্ঘ্যে কালো রেখা দেখা যাইবে। এই রেখাগুলিই ফ্রানহফার-এর D-রেখা। এইভাবে সৌর-বর্ণালী বিশ্লেষণ করিয়া সূর্যের বর্ণমণ্ডলে হাইড্রোজেন, অক্সিজেন, নাইট্রোজেন, লৌহ, ক্যালসিয়াম ও বিভিন্ন দুষ্প্রাপ্য গ্যাসের উপস্থিতি জানা সম্ভব হইয়াছে।

4. কেভী ও ভিন্ পরিকল্পিত আদর্শ কৃষ্ণ বস্তু (Perfect

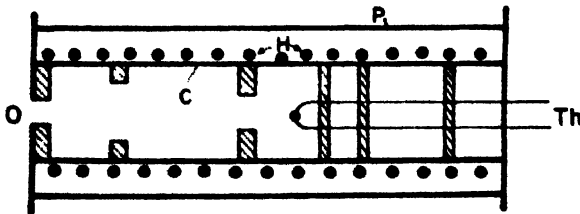
black body due to Ferry and Wien)—পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, বাস্তবে কোন বস্তুই কৃষ্ণ বস্তুর গুণসম্পন্ন নয়। ভূষা কালি ও 'প্লাটিনাম-ব্ল্যাকে'র বিকিরণ শোষণ করিবার ক্ষমতা খুব বেশী বটে তবে কিছু পরিমাণে প্রতিফলিতও হইয়া থাকে। কির্চফের সূত্রকে ভিত্তি করিয়া পৃথক্ভাবে ফেরী (Ferry) ও ভিন্ (Wien) দুইটি ভিন্ন ধরনের কৃষ্ণ বস্তুর পরিকল্পনা করেন। কার্যক্ষেত্রে আদর্শ কৃষ্ণ বস্তু হিসাবে ফেরী ও ভিন্ পরিকল্পিত যন্ত্র-দুইটি ব্যবহার করা হয়।

চিত্র 12·16

চিত্র 12·16-এ ফেরীর কৃষ্ণ বস্তু দেখানো হইয়াছে। ইহা ধাতব পদার্থের একটি ফাঁপা গোলক—উহার গায়ে একটি অতি ক্ষুদ্র ছিদ্র রহিয়াছে। ছিদ্র পথে বিকীর্ণ রশ্মি গোলকের অভ্যন্তরে প্রবেশ করিতে পারে অথবা নির্গত হইতে পারে। গোলকের ভিতরের তলটিতে ভূষা কালি অথবা 'প্লাটিনাম-ব্ল্যাকে'র একটি প্রলেপ দেওয়া থাকে। আপতিত বিকীর্ণ রশ্মি O-ছিদ্রপথে প্রবেশ করিবার পর সরাসরি প্রতিফলিত হইয়া ঐ পথে যাহাতে ফিরিয়া না আসে সেই কারণে ছিদ্র মুখের বিপরীত দিকে ভিতরের দেওয়ালটিকে শঙ্কু আকৃতির (conical projection of the inner wall) করা হয়। বিকিরণ O-পথে গোলকের অভ্যন্তরে প্রবেশ করিবার পর বারবার প্রতিফলিত হইতে থাকে—কিন্তু বাহিরে আসিবার কোন পথ না পাওয়ায় প্রতিফলিত রশ্মি ঐ গোলক হইতে নির্গত হইতে পারে না। প্রতিবার আপতনে আপতিত শক্তির একটি বড় অংশ ভূষা কালি মাখানো দেওয়ালটি শোষণ করিয়া লয় এবং ক্ষুদ্র ভগ্নাংশ প্রতিফলিত হয়। অনেকবার প্রতিফলনের পর প্রতিফলিত রশ্মি O-পথে ফিরিয়া আসিবার পূর্বেই ভিতরের দেওয়াল

পর্যায়ক্রমে সমস্ত শক্তিই শোষণ করিয়া লইবে। কেবলমাত্র আদর্শ কৃষ্ণ বস্তুই আপাতিত সমস্ত শক্তিকে শোষণ করিয়া লইতে পারে—কোন শক্তিই উহা প্রতিফলিত করে না। এই কারণে গোলকটিকে আদর্শ কৃষ্ণ বস্তু হিসাবে বিবেচনা করা যায়।

কির্চফের সূত্র হইতে আমরা জানিয়াছি যে, কোন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বস্তুর শোষণক্ষমতা বেশী হইলে সেই তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতাও বেশী হইবে। এই কারণে ঐ গোলকটিকে উত্তপ্ত করিলে উহা হইতে প্রত্যেকটি তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকিরণ বাহির হইতে থাকিবে। ইহা কৃষ্ণ বিকিরকের বৈশিষ্ট্য। উপরন্তু পূর্বের আলোচনা হইতে জানা যায় যে, বদ্ধস্থানে সাম্য বিকিরণকে কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণ বলিয়া চিহ্নিত করা যায় এবং উহা কেবলমাত্র পাত্রের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। আবদ্ধ পাত্রের দেওয়ালের প্রকৃতি যাহাই হউক না কেন বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শক্তির বণ্টন একই উষ্ণতায় একটি কৃষ্ণ বিকিরক হইতে নির্গত রশ্মির মতো একই রকম হইবে। বদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরে অন্য যে-কোন বস্তুকেই রাখা যাক না কেন সাম্যাবস্থায় উহার উষ্ণতা দেওয়ালের উষ্ণতার সমান হইবে এবং উহার বিকিরণকে একই উষ্ণতার কোন কৃষ্ণ বিকিরকের বিকিরণ বলিতে পারিব।

ভিন্ পরিকল্পিত কৃষ্ণ বস্তু লুমার (Lummer), প্রিংশেম (Pringshem) ও কোব্লেনৎজ (Coblentz) প্রমুখের প্রচেষ্টায় পরবর্তীকালে নানাভাবে রূপান্তরিত হইয়াছে। প্রধানতঃ আদর্শ কৃষ্ণ বিকিরক হিসাবে ইহা ব্যবহৃত হইয়া থাকে। পরিবর্ধিত অবস্থায় কৃষ্ণ বস্তুটি এইরূপ—

অভ্যন্তর ভাগে কালো প্রলেপ দেওয়া প্লাটিনামের তৈয়ারী একটি ফাঁপা নল C (চিত্র 12·17) এবং উহার বাহিরে চীনামাটির সমাক্ষীয় (coaxial

চিত্র 12·17

porcelain) অন্য একটি নল (P) রহিয়াছে। প্লাটিনাম নলটির গায়ে পরিবাহী তার (H) জড়ানো এবং উহার সাহায্যে বিদ্যুৎ প্রবাহ পাঠাইয়া

নলটিকে উত্তপ্ত করা হয়। স্থির উষ্ণতায় রাখা এই নলটি হইতে যে বিকিরণ নিঃসৃত হয় তাহা পর্যায়ক্রমে সীমিত ক্ষমতায় কতকগুলি অর্গল (limiting diaphragm) অতিক্রম করিয়া অবশেষে O-পথে বাহিরে আসে। তাপ-যুগ্মের (T*h*) সাহায্যে বিকিরকের উষ্ণতা মাপা যায়।

12·20. বিকিরণ-জনিত চাপ (Pressure due to radiation):

আলোকের প্রকৃতি সম্পর্কে কোন স্থির ধারণায় পৌঁছাইবার বহু পূর্বেই আলোক-জনিত চাপের অস্তিত্ব অনুমান করা হইয়াছে। দেখা গিয়াছে যে, ধূমকেতু সূর্যের নিকটে আসিতে থাকিলে উহার পুচ্ছ সূর্যের বিপরীত দিকে হেলিয়া পড়ে। সূর্য হইতে যে আলো আসিয়া পড়ে এবং তাহার চাপের ফলেই এরূপ ঘটনা ঘটিতেছে বলিয়া অনুমান করা হয়।

আলোকে কণার সমষ্টি বলিয়া চিন্তা করিলে আলোর আপতনে ও প্রতিফলনে কণাগুলির ভরবেগের পরিবর্তন হয়। এই কারণে আপতিত তলের উপর বিকিরণের দরুন চাপ সৃষ্টি হয়। ম্যাক্সওয়েল আলোকে তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ হিসাবে ব্যাখ্যা করেন। তড়িৎ-চুম্বকীয় বলক্ষেত্রের সমীকরণগুলির (electromagnetic field equations) সাহায্যে ম্যাক্সওয়েল বিকিরণ-জনিত চাপের হিসাব করেন।* এখানে ঐ প্রমাণটি দেওয়া হইবে না।

লারমার (Larmour) সাধারণভাবে যে-কোন আপতিত তরঙ্গের জন্য আপতিত তলের উপর যে চাপ সৃষ্টি হয় তাহার পরিমাপ স্থির করেন। বিকীর্ণ তাপ (heat radiation) তরঙ্গাকারে বাহির হয় বলিয়া এই প্রমাণ বিকীর্ণ তাপের জন্যও প্রযোজ্য। লারমার-এর হিসাব অনুযায়ী দিক্-নির্দিষ্ট রশ্মির (directed radiation) ক্ষেত্রে বিকিরণ-জনিত চাপ

$$P = u = \frac{I}{c} \text{ ।}$$

আমরা পূর্বেই উল্লেখ করিয়াছি যে, কোন আবদ্ধ পাত্রকে উত্তপ্ত করিলে অথবা আবদ্ধ পাত্রের মধ্যে কোন তাপীয় উৎস রাখিলে পাত্রের অভ্যন্তরে কোন বিন্দুতে নির্দিষ্ট দিকে বিকিরণ পাওয়া যায় না। বিকিরণ একই বিন্দুতে একই সময়ে বিভিন্ন গতিমুখে যাইতে থাকে—এবং এই কারণে পাত্রের অভ্যন্তরস্থিত বিকিরণ বিক্ষিপ্ত বিকিরণ বা diffuse radiation হিসাবে চিহ্নিত হয়। বিক্ষিপ্ত বিকিরণের জন্য সেই কারণে কোন বিন্দুতে

* Max Planck—'Theory of Heat Radiation'

বিকিরণের তীব্রতার সংজ্ঞা দেওয়া সম্ভব নয়। ল্যারমার-এর সূত্র তাই বিক্ষিপ্ত বিকিরণের জন্য প্রযোজ্য নয়। পরে প্রমাণ করা হইবে যে, বিক্ষিপ্ত বিকিরণের দরুন চাপ $P=\frac{u}{3}$। বার্টোলি সর্বপ্রথম তাত্ত্বিক আলোচনা হইতে বিক্ষিপ্ত বিকিরণ-জনিত চাপের অস্তিত্ব সম্পর্কে নিঃসংশয় হন।

12·21. বিকিরণ-জনিত চাপ—বার্টোলির প্রমাণ (Radiation pressure—proof due to Bartoli) :

তাপগতিতত্ত্বের দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে বার্টোলি বিকিরণ-জনিত চাপের অস্তিত্ব সম্পর্কে নিঃসংশয় হন। নিম্নে বার্টোলির এই তাত্ত্বিক প্রমাণটি দেওয়া গেল।

মনে করি, A ও B যথাক্রমে T_1 ও T_2 উষ্ণতার $[T_1 > T_2]$ যে-কোন দুইটি তাপীয় বস্তু এবং ঘর্ষণ-বিহীন পিস্টন সহ একটি স্তম্ভক C। স্তম্ভকের ভিতরের দেওয়াল আদর্শ প্রতিফলক এবং উহার তলদেশ একটি আলগা পাত W দ্বারা আটকানো। পাতটিকে ইচ্ছামতো স্তম্ভক হইতে বিচ্ছিন্ন করা যায় অথবা স্তম্ভকের সহিত যুক্ত করা যায়। পাতটি সরাইবার সময় ঘর্ষণ বলের বিরুদ্ধে কোন কাজ করিতে হয় না বলিয়া অনুমান করা গেল। পরীক্ষার বিভিন্ন ধাপে স্তম্ভকের ভিতরের অবস্থা হইবে—

1. C প্রথমে বিকিরণ শূন্য অবস্থায় থাকে।

2. C-কে B-এর উপর বসানো হইল এবং W-কে সরানো হইল। এজন্য কোন কাজ করিতে হইবে না। C এই সময়ে T_2 উষ্ণতার সাম্য-বিকিরণে পূর্ণ হইবে। এইবার W-কে লাগানো হইল—এজন্য কোন কাজ করিতে হইবে না।

3. C-কে A-র উপর বসাইয়া W-কে সরানো হইল। পিস্টনটিকে ঠেলিয়া সম্পূর্ণ নিচে নামানো হইবে। ভিতরের সমস্ত বিকিরণ A শোষণ করিয়া লইবে। এবং শেষে W-কে পুনরায় C-এর মুখে লাগানো হইল।

4. C-কে সরাইয়া পিস্টনটিকে উপরে তুলিয়া লইলে C-পুনরায় বিকিরণ শূন্য অবস্থায় পৌঁছাইবে।

এই চক্রাকার (cyclic) প্রক্রিয়ায় B হইতে কিছু পরিমাণ তাপশক্তি A-তে স্থানান্তরিত হইবে। কিন্তু $T_2 < T_1$—দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে এইজন্য কিছু কাজ

করিতে হইবে। একমাত্র তৃতীয় পর্যায়ে যখন পিস্টনটি নামানো হইতেছিল তখনই বাহির হইতে কার্য করা যাইতে পারে। বিকিরণ পিস্টনের উপর চাপ দিলে তবেই ইহা সম্ভব।

12·22. ল্যারমারের উপপাদ্য (Larmour's theorem) :

মনে করি, x অক্ষের বিপরীত দিকে ($-$ve x-axis) কোন তরঙ্গমালা c গতিবেগে অগ্রসর হইবার পথে v-গতিবেগ সম্পন্ন বিপরীতমুখী একটি পূর্ণ প্রতিফলকের উপর লম্বভাবে আপতিত হইয়াছে।
$-x$ অক্ষের অভিমুখে তরঙ্গমালার সমীকরণ হইতেছে

$$\xi_{x,\,t}=a\cos k\,(ct+x) \qquad \cdots \qquad (12\cdot16a)$$

সমীকরণে $\xi_{x,\,t}$, x দূরত্বে t সময়ে সরণ, a তরঙ্গের বিস্তার। তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ ধরিলে, $k=\dfrac{2\pi}{\lambda}$। প্রতিফলনের পর তরঙ্গমালা $+x$ অক্ষ বরাবর চলিতে থাকে এবং প্রতিফলিত তরঙ্গমালার সমীকরণ হইবে

$$\xi_{x,\,t}=a'\cos k'\,(ct-x) \qquad \cdots \qquad (12\cdot16b)$$

প্রতিফলিত তরঙ্গে x-দূরত্বে t সময়ে সরণ $\xi'_{x,\,t}$, এবং তরঙ্গের বিস্তার a' লেখা হইয়াছে। প্রতিফলিত তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ' এবং $k'=2\pi/\lambda'$।

পূর্ণ প্রতিফলকের অভ্যন্তরে আপতিত তরঙ্গের ক্রিয়া অনুপস্থিত এবং প্রতিফলকের পৃষ্ঠদেশ একটি নিস্পন্দ তল (node) হইবে। এক্ষণে t সময়ে প্রতিফলকের অবস্থান হয় $x=vt$।

$\therefore$ $x=vt$ অবস্থায় $\xi_{x,\,t}+\xi'_{x,\,t}=0$

অথবা, $$a\cos kt\,(c+v)=-a'\cos k't\,(c-v) \qquad \cdots \qquad (12\cdot17)$$

অতএব, $a=-a'$ এবং $\dfrac{k}{k'}=\dfrac{\lambda'}{\lambda}=\dfrac{c-v}{c+v}<1$

দেখা গেল যে, প্রতিফলকের গতিবেগের কারণে প্রতিফলিত তরঙ্গের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য $\dfrac{c-v}{c+v}$ অনুপাতে সঙ্কুচিত হয়।

আপতিত তরঙ্গের জন্য মাধ্যমে শক্তির ঘনত্ব বা উহার একক আয়তনে শক্তির পরিমাপ

$$E = \tfrac{1}{2}\rho \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)^2_{max}$$

বিকিরণকে ঈথার তরঙ্গ বলিয়া অনুমান করা হইতেছে—মাধ্যমের ঘনত্ব হইতেছে ρ।

সমীকরণ (12·16a)-এর সাহায্যে

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right) = -akc \sin k(ct + x)$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial t}\right)^2_{max} = a^2k^2c^2, \text{ এবং } E = \frac{2\pi^2 \rho a^2 c^2}{\lambda^2}$$

অনুরূপভাবে, প্রতিফলিত তরঙ্গের জন্য শক্তির ঘনত্ব হইবে

$$E' = \frac{2\pi^2 \rho a'^2 c^2}{\lambda'^2} = \frac{2\pi^2 \rho a^2 c^2}{\lambda'^2}$$

$$\therefore \quad \frac{E}{E'} = \frac{\lambda'^2}{\lambda^2} = \left(\frac{c - v}{c + v}\right)^2 \qquad \cdots \qquad (12·18)$$

প্রতিফলক স্থির থাকিলে উহার উপর প্রতি সেকেণ্ডে c দৈর্ঘ্যে আবদ্ধ তরঙ্গমালা আপতিত এবং প্রতিফলিত হইত। কিন্তু প্রতিফলকের গতিবেগের দরুন এই সময়ে $(c + v)$ দৈর্ঘ্যে আবদ্ধ তরঙ্গমালা আপতিত হইবে এবং প্রতিফলনের পরে উহা $(c - v)$ দৈর্ঘ্যে আবদ্ধ থাকিবে। এই কারণে প্রতিফলকের একক ক্ষেত্রের উপর প্রতি সেকেণ্ডে $E(c + v)$ শক্তি আপতিত

লারমার উপপাদ্যে উল্লিখিত তরঙ্গের প্রকৃতি সম্পর্কে কোন উল্লেখ করা হয় নাই। সেইজন্য তরঙ্গের প্রকৃতি যাহাই হউক না কেন অনুচ্ছেদ (12·22)-এর সমীকরণগুলি অপরিবর্তিত থাকিবে। বিকীর্ণ তাপশক্তি তড়িৎ-চুম্বকীয় spectrum-এর একটি অংশ। উপরের আলোচনায় তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ চিন্তা করিলে কয়েকটি অসঙ্গতি দেখা দেয়।

ξ-কে যদি electric বা magnetic vector ধরা হয়, তবে E (শক্তি) $\propto \xi^2$($\propto \dot{\xi}^2$ নয়) এবং লারমারের এই প্রমাণ সেজন্য প্রযোজ্য নয়। পক্ষান্তরে ξ-কে যদি vector potential ধরা হয় তবে $E \propto \xi'^2$ এবং $\xi'^2 \left(\xi' = \frac{\partial \xi}{\partial x}\right)$—সেক্ষেত্রে উপরের সমীকরণগুলির কোন পরিবর্তন প্রয়োজন হয় না (mathematics informally correct)। কিন্তু এক্ষেত্রে electric বা magnetic field কোনটি-ই প্রতিফলকের উপর শূন্য হইবে না (does not vanish on the reflecting surface)। কাজেই ইহাকে নিস্পন্দ তল হিসাবে চিহ্নিত করা যায় না।

হইবে এবং $E'(c-v)$ শক্তি প্রতি সেকেণ্ডে উহার একক ক্ষেত্র হইতে প্রতিফলিত হইবে।

$$\therefore \frac{\text{প্রতি সেকেণ্ডে একক ক্ষেত্র হইতে প্রতিফলিত শক্তি}}{\text{প্রতি সেকেণ্ডে একক ক্ষেত্রের উপর আপতিত শক্তি}}$$

$$=\frac{E'(c-v)}{E(c+v)}=\frac{c+v}{c-v}>1 \quad \cdots \quad (12\cdot19)$$

প্রতিফলকের উপর বিকিরণের দরুন চাপ সৃষ্টি হইলে প্রতিফলকটিকে সরাইবার সময় কার্য করিতে হইবে। এই কারণে আপতিত শক্তি অপেক্ষা প্রতিফলিত শক্তি বেশী হওয়া সম্ভব। মনে করি, বিকিরণ-জনিত চাপ P। প্রতি সেকেণ্ডে প্রতিফলকের সরণ v এবং ইহার দরুন ঐ সময়ে প্রতিফলকের একক ক্ষেত্রের উপর কার্য $\delta w = Pv$।

$$\therefore \frac{\text{একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে প্রতিফলিত শক্তি}}{\text{একক ক্ষেত্রের উপর প্রতি সেকেণ্ডে আপতিত শক্তি}}$$

$$=\frac{E(c+v)+Pv}{E(c+v)} \quad \cdots \quad (12\cdot20)$$

সমীকরণ (12·19) ও (12·20) একত্র করিলে

$$\frac{E(c+v)+Pv}{E(c+v)}=\frac{c+v}{c-v} \quad \cdots \quad (12\cdot21)$$

$$\text{অথবা} \quad P=2\left(\frac{c+v}{c-v}\right)E \quad \cdots \quad (12\cdot22)$$

সমীকরণ (12·18)-এর সাহায্যে আমরা লিখিতে পারি

$$\frac{E+E'}{E}=\frac{(c+v)^2+(c-v)^2}{(c-v)^2}=\frac{2(c^2+v^2)}{(c-v)^2}$$

$$\text{অথবা} \quad E=\frac{(E+E')}{2}\frac{(c-v)^2}{(c^2+v^2)} \quad (12\cdot23)$$

সমীকরণ (12·22) ও (12·23) একত্র করিলে

$$P=\frac{(c^2-v^2)}{c^2+v^2}(E+E') \quad (12\cdot24)$$

প্রতিফলক স্থির থাকিলে $v=0$, এবং

$$P=(E+E')$$

কেবলমাত্র আপতিত বিকিরণের দরুন চাপ

$$P=E=u=\frac{I}{c} \qquad \cdots \qquad (12\cdot25)$$

উল্লেখ করা যায় যে, উপরের সিদ্ধান্তটি কেবলমাত্র নির্দিষ্ট দিকে অগ্রসর হওয়া বিকিরণের ক্ষেত্রেই গ্রহণীয় হইবে। বিক্ষিপ্ত বিকিরণের জন্য সমীকরণ (12·25) প্রযোজ্য নয়।

সূর্য হইতে পৃথিবী-পৃষ্ঠের উপর বিকিরণ আসিয়া পড়িতেছে। কিছু সময়ের জন্য একটি কৃষ্ণ বস্তুকে সূর্যালোকে রাখিয়া উহার উষ্ণতা-বৃদ্ধি লক্ষ্য করা গেল। এই উষ্ণতা-বৃদ্ধি হইতে বিকিরণ-জনিত চাপ হিসাব করিতে পারিব।

প্রতি মিনিটে একক ক্ষেত্রের উপর আপতিত তাপশক্তি 2 ক্যালরি (প্রায়)। সুতরাং বিকিরণের তীব্রতা

$$I=\frac{2\times4\cdot2\times10^{7}}{60} \text{ ergs/sec/cm}^{2}$$

বিকিরণের দরুন চাপ

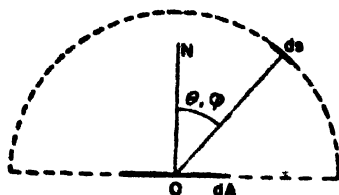
$$P=u=\frac{I}{c}=\frac{2\times4\cdot2\times10^{7}}{60\times3\times10^{10}}=4\cdot62\times10^{-5} \text{ dynes/cm}^{2}$$

অর্থাৎ সূর্যের বিকিরণের দরুন ভূ-পৃষ্ঠের উপর চাপ $4\cdot6\times10^{-8}$ gm ভরের কোন বস্তুর ওজনের সমান।

12·23. বিক্ষিপ্ত বিকিরণের চাপ (Pressure due to diffuse radiation) :

পূর্বেই প্রমাণ করা হইয়াছে দিক্-নির্দিষ্ট রশ্মির ক্ষেত্রে $P=u=\frac{I}{C}$। বিক্ষিপ্ত বিকিরণের জন্য এই সূত্র প্রযোজ্য নয়। প্রমাণ করা যায় যে, বিক্ষিপ্ত বিকিরণের চাপ $P=\frac{u}{3}$।

পাত্রের অভ্যন্তরে কোন স্থানে একটি অণু-তল dA কল্পনা করা যাক।

ঐ ক্ষেত্রের উপর চতুর্দিক হইতে বিকিরণ আসিয়া পড়ে। dA-এর এক দিকের পৃষ্ঠ চিন্তা করিলে আপতিত বিকিরণ একটি কাল্পনিক অর্ধ-গোলককে

চিত্র 12·18

অতিক্রম করিয়া অগ্রসর হইবে। কাল্পনিক গোলক-পৃষ্ঠের অণু-ক্ষেত্র ds-কে অতিক্রম করিয়া λ হইতে $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের যে বিকিরণ অগ্রসর হইতেছে তাহার জন্য গোলকের অভ্যন্তরে O বিন্দুতে (চিত্র 12·18) বিকিরণের তীব্রতা হইবে

$$dI_\lambda \, d\lambda = K_\lambda \, d\lambda \, d\Omega \quad [\text{ সমীকরণ } 12\cdot12 \,]$$

O-বিন্দুতে ds তল যে ঘনকোণ উৎপন্ন করে তাহাকে $d\Omega$ লেখা হইয়াছে। O-বিন্দুতে ঐ বিকীর্ণ-রশ্মির চাপ $\dfrac{K_\lambda \, d\lambda \, d\Omega}{c}$।

এবং, ds হইতে λ ও $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসৃত বিকিরণের জন্য dA-র উপর বল

$$\frac{dA \cos\theta \, K_\lambda \, d\lambda \, d\Omega}{c}$$

এই বল আপতিত বিকিরণের দিকে ক্রিয়া করিবে। dA তলের অভিলম্বের দিকে বল

$$\frac{dA}{c} \cos^2\theta \, K_\lambda \, d\lambda \, d\Omega$$

কাল্পনিক অর্ধ গোলক-পৃষ্ঠের বিভিন্ন অংশ হইতে আসা বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যের বিকিরণের জন্য dA তলের অভিলম্বের দিকে মোট বল

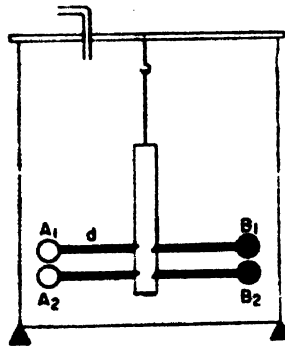
$$\frac{dA}{c}\int_0^\infty K_\lambda \, d\lambda \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{2\pi K}{3c} \, dA$$

পূর্বেই প্রমাণ করা হইয়াছে $u = \dfrac{4\pi K}{c}$ এবং সেইজন্য লেখা যাইতে পারে

$P=\frac{u}{6}$ । আমাদের হিসাবে আমরা কেবলমাত্র dA তলের উপর আপতিত বিকিরণের কথা চিন্তা করিয়াছি। সাম্যের জন্য dA হইতে সমপরিমাণ বিকিরণ নিঃসরণ অথবা প্রতিফলনের দরুন বাহির হইবে, এবং মোট চাপ হইবে $P=\frac{u}{3}$ । dA তলে বলের স্পার্শক উপাংশ (tangential component of force) শূন্য হইবে ইহাও সহজেই প্রমাণ করা যায়।

12·24. বিকিরণ-জনিত চাপের পরীক্ষা (Experimental proof of radiation pressure) :

বিকীর্ণ শক্তি কোন বস্তুর উপর আপতিত হইলে চাপ সৃষ্টি করিবে। কিন্তু এই চাপের পরিমাণ খুব সামান্য বলিয়া পরীক্ষার সাহায্যে এই চাপের অস্তিত্ব প্রমাণ করা কঠিন—আনুষঙ্গিক ত্রুটি অধিকাংশ ক্ষেত্রেই খুব বেশী হইয়া থাকে। সর্বপ্রথমে লেবেডিউ (Lebedew) এবং অব্যবহিত পরে নিকল ও হাল্ (Nichol and Hull)) এই প্রাথমিক ত্রুটিগুলি দূর করিবার পর বিকিরণ-জনিত চাপের অস্তিত্ব পরীক্ষায় ধরা পড়ে। উহাদের পরীক্ষার বন্দোবস্ত এইরূপ—

একটি বায়ুশূন্য কাঁচের পাত্রের ভিতরে কোয়ার্টজ-এর সরু সুতার সাহায্যে একটি কাঁচের দণ্ড ঝুলানো থাকে। মূল দণ্ডটির সহিত লম্বভাবে অনুভূমিক

চিত্র 12·19

অবস্থায় থাকা দুইটি হাল্‌কা কাঁচ দণ্ডের দুই প্রান্তে দুইটি করিয়া চারিটি ধাতব পদার্থের পাত লাগানো আছে। পাত চারিটি খুবই হাল্‌কা। মূল দণ্ডের বাম দিকের পাত-দুইটিকে (A_1, A_2) খুব উজ্জ্বল ও মসৃণ রাখা

হয়। ডান দিকের পাত-দুইটিতে (B_1, B_2) ভুষা কালি মাখানো থাকে। ইহার ফলে A_1 ও A_2-র উপরে বিকিরণ আসিয়া পড়িলে তাহা সম্পূর্ণরূপে প্রতিফলিত হইবে এবং B_1 ও B_2 উহাকে সম্পূর্ণরূপে শোষণ করিবে। বিকিরণের দরুন মসৃণ উজ্জ্বল পাতের উপর চাপ ভুষা কালি মাখানো পাতে চাপের প্রায় দ্বিগুণ। কোয়ার্টজ সুতার গায়ে একটি ক্ষুদ্র দর্পণ লাগানো আছে। বাহির হইতে আলো ঐ দর্পণে প্রতিফলিত হইয়া দূরে রাখা একটি স্কেলের উপর পড়ে (চিত্র 12·19)।

এই পরীক্ষাতে তীব্র আলোক উৎস হইতে লেন্সের সাহায্যে এক দিকের পাতে আলো ফেলা হইবে। আলো ঐ পাতের উপর যে বল প্রয়োগ করে তাহার ফলে অনুভূমিক কাঁচ দণ্ডটি ঘুরিয়া যায়—এই ঘূর্ণন প্রযুক্ত বলের সমানুপাতিক। দর্পণটি θ-কোণ ঘুরিয়া গেলে বিকিরণের চাপ—

$$P = \frac{\mu\theta}{Ad}$$

A পাতের ক্ষেত্রফল d মূল দণ্ড হইতে পাতের দূরত্ব এবং μ কোয়ার্টজ তারের মোচড়ীয় দৃঢ়তা (torsional rigidity)। যে প্রযুক্ত বলের কারণে ঐ একই পরিমাণ ঘূর্ণন সম্ভব হয় তাহা জানিতে পারিলে অথবা পৃথক্ পরীক্ষায় কোয়ার্টজ তারের মোচড়ীয় দৃঢ়তা নির্ণয় করিতে পারিলে বিকিরণ-জনিত চাপের প্রাবল্য জানা সম্ভব হইবে। আপতিত বিকিরণের তীব্রতা জানিবার জন্য পাতগুলির স্থানে কৃষ্ণ বর্ণের একটি তাম্রখণ্ড রাখিয়া তাহার উপর আলো ফেলা হইবে। কৃষ্ণবস্তু ঐ আলোক শোষণ করিয়া উত্তপ্ত হইবে। তাম্রখণ্ডের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল, যে সময় ধরিয়া আলো ফেলা হইয়াছে সেই সময় এবং সেই সঙ্গে পাতের উষ্ণতা-বৃদ্ধি জানিলে বিকিরণের তীব্রতা জানা যায়। এই পরীক্ষা হইতে বিকিরণ-জনিত চাপের অস্তিত্ব প্রমাণ হয় এবং ঐ সঙ্গে ইহাও প্রমাণিত হয় যে, কৃষ্ণ বস্তুর উপর আপতিত বিকিরণের জন্য চাপ $P = \frac{I}{c}$। মসৃণ চকচকে তলে আলো আপতিত হইলে সম্পূর্ণরূপে প্রতিফলিত হয় এবং এক্ষেত্রে $P = \frac{2I}{c}$।

এই পরীক্ষার কয়েকটি বিশেষ অসুবিধা হইল—

1. প্রতিটি পাতই আপতিত বিকিরণের দরুন উত্তপ্ত হইবে। ইহার ফলে এই পাত-সংলগ্ন বায়ু উত্তপ্ত হইয়া শীতল স্থানের দিকে সরিয়া যায় এবং

শীতল স্থান হইতে বায়ু উত্তপ্ত পাতের দিকে ধাবিত হয়। বায়ু পরিচলনে (convection) পাতগুলির সাম্যাবস্থা বিঘ্নিত হয়।

2. পরিচলন ক্রিয়া চলিবার সময় গ্যাসীয় অণুগুলি পাতের উপর যে গতিবেগে আপতিত হয় ঐখানে উত্তপ্ত হওয়ার পরে তদপেক্ষা অধিকতর গতিবেগে ফিরিয়া যায়। এই কারণে গ্যাস অণুগুলি প্রতিফলনের সময় পাতগুলিকে পিছনের দিকে ধাক্কা দেয় এবং এই কারণে পাতগুলির উপর বাড়তি চাপ সৃষ্টি হয়। ইহাকে 'radiometric action' বলে। কাঁচের পাত্রটিকে সম্পূর্ণরূপে বায়ুশূন্য করিতে পারিলে এই অসুবিধা-দুইটি দূর করা যাইবে।

উদাহরণ। সূর্য হইতে ভূ-পৃষ্ঠের উপর লম্বভাবে আপতিত বিকীর্ণ শক্তি 2 cal/min/cm^2। পৃথিবী-পৃষ্ঠে একটি কৃষ্ণ বর্ণের চাক্তির উপর চাপ কত? চাক্তিটি সম্পূর্ণরূপে মসৃণ (আদর্শ প্রতিফলক) হইলে চাপ হিসাব কর। [আলোর গতিবেগ, $c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec]

12·25. কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণের বৈশিষ্ট্য (Characteristics of black body radiation):

মনে করা যাক, একটি পাত্রের ভিতরের দেওয়ালটি পূর্ণ প্রতিফলক হিসাবে কাজ করে। বদ্ধস্থানে কিছু পরিমাণ বিক্ষিপ্ত বিকিরণ রহিয়াছে। উহা যে কোন প্রকারের বিকিরণ হউক না কেন সাম্যে থাকিবে, কারণ আবদ্ধতলটি সম্পূর্ণ প্রতিফলক। উহা কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণ হইলে তাহার এই বৈশিষ্ট্যগুলি থাকিবে—

1. u_λ হইবে λ ও T-এর অপেক্ষক। এক্ষেত্রে শক্তি-বণ্টন একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার সহিত মিলিবে।

2. $u = \int u_\lambda d\lambda \propto T^4$ (পরে প্রমাণিত হইবে)।

3. T উষ্ণতার কোন বস্তু ভিতরে প্রবেশ করাইলে বিকিরণে সাম্য অব্যাহত থাকিবে। অর্থাৎ ঐ বিকিরণকে আমরা T উষ্ণতার বিকিরণ বলিতে পারি।

12·26. অ-কৃষ্ণ বিকিরণ (Non-black body radiation):

পাত্রস্থিত বিকিরণ অ-কৃষ্ণ বিকিরণ হইলে তাহার এই বৈশিষ্ট্যগুলি থাকিবে—

1. বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শক্তির বণ্টন কোন নির্দিষ্ট অপেক্ষকের সাহায্যে প্রকাশ করা যায় না।

2. উষ্ণতা বৃদ্ধিতে শক্তির ঘনত্ব বৃদ্ধি পাইবে।

3. বিকিরণের জন্য কোন উষ্ণতা নির্দিষ্ট করা সম্ভব নয়।

12·27. কৃষ্ণ বস্তু হইতে মোট বিকিরণ—স্টিফান-বোল্‌ৎজমানের সূত্র (Total radiation from a black body—Stefan-Boltzmann law) :

টিন্‌ডাল (Tyndal), ডুলং (Dulong) ও পেটিট (Petit)-এর পরীক্ষার ফলাফল পর্যালোচনা করিয়া স্টিফান বিকিরণ প্রসঙ্গে একটি প্রায়োগিক সূত্রের (empirical law) প্রস্তাব করেন। এই সূত্র অনুসারে $T°K$ উষ্ণতার কোন বস্তু হইতে মোট বিকীর্ণ শক্তি T^4-এর সমানুপাতিক হইবে। বোল্‌ৎজমান (Boltzmann) তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে স্টিফানের প্রায়োগিক সূত্রের তত্ত্বীয় প্রমাণ দেন এবং দেখান যে, ঐ সূত্রটি কেবলমাত্র কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণের জন্যই প্রযোজ্য। এই কারণে স্টিফানের মূল সূত্রটি পরবর্তীকালে স্টিফান-বোলৎজমানের সূত্র বলিয়া অভিহিত হইয়াছে। সূত্রটিকে এইভাবে প্রকাশ করা হইয়া থাকে—

কোন কৃষ্ণ বস্তুর প্রতি একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ পরম স্কেলে ঐ বস্তুর উষ্ণতার চতুর্থ ঘাতের সমানুপাতিক। অর্থাৎ $E \propto T^4$ অথবা $E = \sigma T^4$

অনেক সময়ে এই সূত্রকে স্টিফানের চতুর্থ ঘাতের সূত্র (Stefan's fourth power law) বলা হয়। পরিবর্ধিত আকারে এই সূত্রকে অন্য ভাবে প্রকাশ করা যাইতে পারে—

'$T_1°K$ উষ্ণতার কোন কৃষ্ণ বস্তু $T_2°K$ উষ্ণতার কোন পারিপার্শ্বিকে থাকিয়া $[T_1 > T_2]$ তাপ বিকিরণকালে কৃষ্ণবস্তুর প্রতি একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে বিকিরণের পরিমাণ হইবে

$$E = \sigma(T_1^4 - T_2^4)$$

প্রকৃত অর্থে T_1 উষ্ণতার কৃষ্ণ বস্তুর প্রতি একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে $E_1 = \sigma T_1^4$ পরিমাণ বিকীর্ণ শক্তি নিঃসৃত হইবে এবং উহার প্রতি একক ক্ষেত্রের উপর পারিপার্শ্বিক হইতে প্রতি সেকেণ্ডে $E_2 = \sigma T_2^4$ বিকিরণ

আসিয়া আপতিত হইবে। কৃষ্ণ বস্তু ঐ শক্তি সম্পূর্ণরূপে শোষণ করিবে। এই কারণে একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে মোট বিকিরণ হইবে—

$$E = E_1 - E_2 = \sigma (T_1^4 - T_2^4)$$

প্রমাণ। আমরা পূর্বেই প্রমাণ করিয়াছি যে, কোন বিকিরকের প্রতি একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে মোট বিকীর্ণ শক্তি

$$E = \pi \int_0^\infty e_\lambda d_\lambda = \pi e$$

বিকিরকটি কৃষ্ণ বস্তু হইলে

$$E = \pi e_B(T) = \pi K(T)$$

কৃষ্ণ বিকিরণ সম্পর্কে আমরা জানি,

(i) বিকিরণে শক্তির ঘনত্ব $u(T) = \dfrac{4\pi K(T)}{c}$

এবং (ii) বিকিরণের চাপ $P = \dfrac{u(T)}{3}$

মনে করি, বিকীর্ণ রশ্মি সম্পূর্ণরূপে প্রতিফলিত হইতে পারে এরূপ দেওয়াল ও পিস্টন বিশিষ্ট কোন স্তম্ভক T উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণে পূর্ণ। স্তম্ভকের অভ্যন্তরে অতি সামান্য তাপগ্রাহিতা সম্পন্ন একটি ক্ষুদ্র কৃষ্ণ বস্তুকে প্রবেশ করানো হইল। পিস্টনকে ভিতরে অথবা বাহিরে ঠেলিলে বিকিরণের আয়তন সংনমন অথবা প্রসারণ হয়। সাধারণভাবে এই সময়ে পাত্রস্থিত বিকিরণ আর কৃষ্ণ বিকিরণ নাও থাকিতে পারে। কিন্তু বিকিরণের মধ্যে কৃষ্ণ বস্তু থাকায় উহার শোষণ ও নিঃসরণের ফলে কৃষ্ণ বিকিরণ সকল সময় কৃষ্ণ বিকিরণই থাকিয়া যাইবে। এই বস্তুটির তাপগ্রাহিতা খুবই কম বলিয়া গৃহীত বা বর্জিত তাপের সমস্তটুকুই কেবলমাত্র বিকিরণের উপর বর্তাইবে। সাম্য বিকিরণ তাপগতীয় তন্ত্র হিসাবে বিবেচিত হইতে পারে—এই তাপগতীয় তন্ত্রের তিনটি চল P, V, T এবং মোট শক্তি $U = u(T)V$।

উষ্ণতা স্থির রাখিয়া পিস্টনটিকে বাহিরের দিকে ঠেলিলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে তন্ত্রের অভ্যন্তরে তাপ প্রবেশ করিবে। বিপরীতক্রমে উষ্ণতা স্থির রাখিয়া আয়তন সঙ্কুচিত হইলে কিছু পরিমাণ তাপ তন্ত্র হইতে পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে যাইবে। এই সকল কারণে রাসায়নিক তন্ত্রের

জন্য প্রযোজ্য তাপগতিতত্ত্বের সমীকরণগুলিকে কৃষ্ণ বিকিরণে প্রয়োগ করা যাইতে পারে। এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, রাসায়নিক তন্ত্রের মোট শক্তির একটি অংশ মাত্র উহার আন্তর-শক্তি। কিন্তু বিকিরণ তন্ত্রে আন্তর-শক্তি ও বাহ্যিক শক্তির মধ্যে কোন সীমারেখা টানা সম্ভব নয়—সমস্ত শক্তিই উহার আন্তর-শক্তি হইবে।

পিস্টনটি খুব ধীর গতিতে অগ্রসর হইলে উৎক্রমনীয় তাপগতিতত্ত্বের প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্র একত্র করিয়া লেখা যাইতে পারে

$$\delta Q = TdS = dU + PdV$$

$$\therefore \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P$$

ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \left[\because \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]$$

সাম্য বিকিরণের জন্য $P = \frac{u(T)}{3}$ এবং $U = u(T)V$ লিখিলে

$$\frac{4}{3}\ u(T) = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{3}\left(\frac{\partial u(T)}{\partial T}\right)_V$$

সমীকরণটি আয়তন-নিরপেক্ষ বিবেচনায়

$$4\frac{dT}{T} = \frac{du(T)}{u(T)} \text{ অথবা, } u(T) = aT^4 \quad \cdots \quad (12{\cdot}26)$$

সুতরাং কৃষ্ণ বিকিরণের বৈশিষ্ট্য হইল

$$E = \pi K(T) \ ; \ u(T) = \frac{4\pi K(T)}{c} \text{ এবং } u(T) = aT^4$$

উপরের সিদ্ধান্তগুলিকে একত্র করিলে,

$$E = \pi K(T) = \frac{cu(T)}{4} = \frac{ac}{4} T^4 = \sigma T^4 \quad \cdots \quad (12{\cdot}27)$$

σ-কে স্টিফানের ধ্রুবক বলা হয়। পরীক্ষা হইতে জানা যায় $\sigma = 5{\cdot}67 \times 10^{-5}$ ergs/sec/cm^2/°K^4।

দেখা গেল, আবদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরে সাম্য বিকিরণে শক্তির ঘনত্ব কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতার চতুর্থ ঘাতের সমানুপাতিক। বিকিরক কোন কৃষ্ণ বস্তু হইলে উহার পৃষ্ঠের একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে মোট বিকিরণের হারও T^4-এর সমানুপাতিক হইবে। সমীকরণ (12·27)-কে স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মানের সূত্র বলা হয়।

12·28. আদর্শ গ্যাস ও কৃষ্ণ বস্তুর বিক্ষিপ্ত বিকিরণ (Perfect gas and black radiation):

1. বিকিরণ ও গ্যাস উভয়েরই নির্দিষ্ট আয়তন থাকে। এই আয়তন পাত্রের আয়তনের সমান। ইচ্ছামতো চাপ-পরিবর্তনে গ্যাসের ও বিকিরণের আয়তন পরিবর্তন করা সম্ভব।

2. বিকিরণও গ্যাসের মতো একইভাবে পাত্রের গায়ে চাপ সৃষ্টি করে।

(a) আদর্শ গ্যাসের জন্য এই চাপ

$$P = \tfrac{1}{3}mn\bar{c}^2 = \tfrac{2}{3}u = \tfrac{2}{3}(C_vT + U_0)/V \qquad [\text{ সমীকরণ } 4{\cdot}21]$$

u = গ্যাসের একক আয়তনের আন্তর-শক্তি।

(b) কৃষ্ণ বিকিরণে

$$P = \tfrac{1}{3}u = \tfrac{1}{3}aT^4$$

গ্যাসের জন্য চাপ P, আয়তন ও উষ্ণতার উপর নির্ভর করে, কিন্তু কৃষ্ণ বিকিরণে উহা কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক।

3. মোট আন্তর-শক্তি—

(a) আদর্শ গ্যাসের জন্য $U = C_vT + U_0$

(b) কৃষ্ণ বিকিরণে $U = aT^4V$

4. তাপগ্রাহিতা—

(a) এক পরমাণুক আদর্শ গ্যাসের জন্য আণব-আপেক্ষিক তাপ

$$C_v = \tfrac{3}{2}R \text{ এবং } C_p = \tfrac{5}{2}R$$

(b) কৃষ্ণ বিকিরণের জন্য তাপগ্রাহিতা

$$C_v = 4aT^3V$$

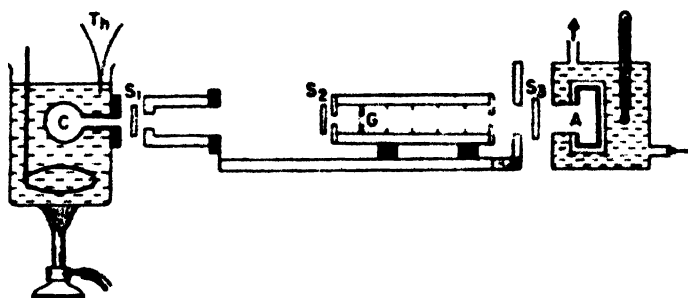
এবং $C_p = \infty$ কারণ P স্থির থাকিলে T স্থির থাকিবে।

5. শক্তি বণ্টন (energy distribution)—

(*a*) আদর্শ গ্যাসে 0 হইতে ∞ মধ্যে বিভিন্ন গতিবেগের অর্থাৎ বিভিন্ন শক্তির অণু বর্তমান। বিভিন্ন শক্তিতে অণুর সংখ্যা ম্যাক্সওয়েল বোল্‌ৎজ্‌মানের সূত্র দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয়।

(*b*) কৃষ্ণ বিকিরণে 0 হইতে ∞-র মধ্যে বিভিন্ন কম্পাঙ্কের বা বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যের তরঙ্গ উপস্থিত থাকে। বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শক্তির পরিমাণ তরঙ্গদৈর্ঘ্য ও বিকিরণের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। এক্ষেত্রে λ ও T-এর কোন নির্দিষ্ট অপেক্ষক $U_\lambda(T)$ কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তির বণ্টন নির্দেশ করিবে। কোয়াণ্টাম দৃষ্টিভঙ্গীতে ইহাকে আলোক কণাগুলির মধ্যে শক্তি বণ্টন অথবা বিভিন্ন শক্তিতে আলোক কণার সংখ্যা হিসাবে ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। বিকিরণকে আলোক কণার সমষ্টি (শক্তি $\varepsilon = h\nu$) চিন্তা করিলে কৃষ্ণ বিকিরণ ও আদর্শ গ্যাসের সাদৃশ্য সহজেই অনুমান করা যায়। তৎসত্ত্বেও দুইয়ের মধ্যে অনেক পার্থক্য থাকে।

12·29. স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মানের সূত্রের পরীক্ষামূলক প্রমাণ (Experimental verification of Stefan-Boltzmann law) :

লুমার ও প্রিংশেম (Lummer, Pringsheim) পরীক্ষার সাহায্যে স্টিফান বোল্‌ৎজ্‌মানের সূত্রের যথার্থতা প্রমাণ করেন। 100°C হইতে 1300°C

চিত্র 12·20

উষ্ণতার মধ্যে কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণ লইয়া এই পরীক্ষা করা হইয়াছে। পরীক্ষার বন্দোবস্ত চিত্র (12·20)-তে দেখানো হইল। কৃষ্ণ বস্তু হিসাবে একটি ফাঁপা তামার গোলক C-কে ব্যবহার করা হয়। ইহার ভিতরের তলে 'প্ল্যাটিনাম ব্ল্যাকের' প্রলেপ দেওয়া থাকে। গোলকটিকে গলিত সোডিয়াম-পটাশিয়াম-নাইট্রেট

গাহে (bath of a mixture of sodium and potassium nitrates) নিমজ্জিত রাখা হয়। এইভাবে কৃষ্ণ বস্তু C-কে 600°C পর্যন্ত উত্তপ্ত করা যাইতে পারে। 900°C হইতে 1300°C পর্যন্ত উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণের জন্য একটি লোহার চোঙ্ লইয়া তাহার অভ্যন্তরে 'প্ল্যাটিনাম ব্ল্যাকের' প্রলেপ লাগানো হয়। চোঙ্‌টিকে দ্বি-দেওয়াল বিশিষ্ট গ্যাস-চুল্লিতে উত্তপ্ত করা হয়। উষ্ণতা মাপিবার জন্য তাপযুগ্ম ব্যবহার করা হইয়া থাকে। কৃষ্ণ বস্তুর খোলা মুখের চতুর্দিকে একটি পাত্রে জল প্রবাহ চালু রাখিয়া মাপন যন্ত্রকে গাহের বিকিরণ হইতে রক্ষা করা হয়।

বিকীর্ণ শক্তির তীব্রতা মাপিবার কাজে বোলোমিটার G ব্যবহার করা হইবে। বোলোমিটার প্রমিতকরণের কাজে (standardisation) সহায়ক (auxilliary) কৃষ্ণ বস্তু A ব্যবহৃত হয়। ইহা একটি দ্বি-দেওয়াল বিশিষ্ট তামার পাত্র—দেওয়াল-দুইটির মধ্যবর্তী স্থানে ফুটন্ত জল প্রবেশ করাইয়া A-কে উত্তপ্ত করা হয়। A পাত্রের ভিতরের অংশে কালো রঙ্ করা থাকে। কৃষ্ণ বস্তু C হইতে বোলোমিটার পথে অর্গল S_1, S_2 এবং A হইতে বোলোমিটার পথে অর্গল S_3 প্রয়োজন মতো উন্মুক্ত করিয়া বোলোমিটারের উপর বিকীর্ণ শক্তি আপতনের ব্যবস্থা করা হয়।

পরীক্ষার পদ্ধতি। প্রথমে কৃষ্ণ বস্তু A-কে চালু করিয়া বোলোমিটার-টিকে A-র অভিমুখে আনা হইবে। অর্গল S_3-কে উন্মুক্ত করিলে A হইতে কৃষ্ণ বিকিরণ বোলোমিটারের উপর আসিয়া পড়িবে। ইহার ফলে বোলোমিটারের সহিত যুক্ত গ্যালভানোমিটারে বিক্ষেপ হইবে। দেখা যাইবে, গ্যালভানোমিটারের বিক্ষেপ A হইতে বোলোমিটারের দূরত্বের বর্গের ব্যস্তানুপাতিক।

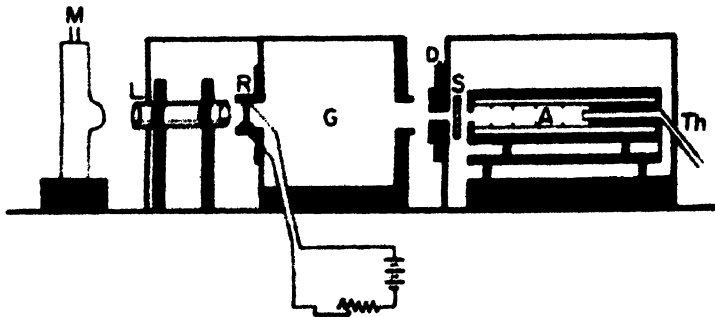
বোলোমিটারটিকে এইবার ঘুরাইয়া C-এর অভিমুখে আনা হইবে। C-কে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় রাখিয়া S_1 ও S_2-কে উন্মুক্ত করা হইল। বোলোমিটারের গ্রাহক ঝিল্লির উপর বিকিরণ আসিয়া পড়িবে। এই সময়ে গ্যালভানোমিটারে যে সর্বাধিক বিক্ষেপ হয় তাহা লক্ষ্য করা যায় (maximum steady deflection will be noted)। বোলোমিটারের দূরত্ব স্থির রাখিয়া C-এর বিভিন্ন উষ্ণতায় এই পরীক্ষার পুনরাবৃত্তি করা যাইতে পারে। সহায়ক কৃষ্ণ বস্তু A-কে 100°C উষ্ণতায় রাখিয়া উহা হইতে 63·3 cm. দূরত্বে রাখা বোলোমিটারে গ্যালভানোমিটারের বিক্ষেপকে একক ধরিয়া

পর্যবেক্ষণগুলিকে ঐ এককে প্রকাশ করিলে দেখা যাইবে যে, গ্যালভানোমিটারের বিক্ষেপ

$$d \propto (T^4 - 290^4)$$

কেল্‌ভিন স্কেলে বিকিরকের উষ্ণতা T এবং জল-সিঞ্চিত অর্গলের উষ্ণতা 17°C = 290°K। এই ভাবে স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মানের চতুর্থ ঘাতের সূত্র প্রমাণিত হইল।

12·30. স্টিফানের ধ্রুবক-নির্ণয় পদ্ধতি (Method for determining σ):

কুস্‌মানের (Kussmann) পদ্ধতিতে স্টিফানের ধ্রুবক নির্ণয় করিবার পরিকল্পনাটি এখানে আলোচনা করা হইল। চিত্র (12·21)-এ পরীক্ষার বন্দোবস্ত দেখানো হইয়াছে। কৃষ্ণ বস্তু A-র সম্মুখে একটি অর্গল S ও একটি জল-সিঞ্চিত পর্দা D রাখা আছে। কৃষ্ণ বস্তুর উষ্ণতা মাপিবার কাজে একটি তাপযুগ্ম ব্যবহার করা হইয়া থাকে। অর্গল উন্মুক্ত রাখিলে কৃষ্ণ বিকিরণ বাহিরে G পাত্রের অভ্যন্তরে রাখা ম্যাঙ্গানীন অথবা কনস্ট্যানটানের কালো পাত R-এর উপর আসিয়া পড়িবে। কালো পাত ঐ বিকিরণকে সম্পূর্ণরূপে শোষণ করিয়া সহজেই উত্তপ্ত হইয়া উঠিবে। কিছুক্ষণের মধ্যে বিকিরণ ও শোষণ প্রক্রিয়ার পাতটি সাম্যাবস্থায় পৌছাইবে। ঐ অবস্থায় R হইতে যে বিকিরণ নিঃসৃত হয় তাহার একটি অংশ লেন্স L কর্তৃক রেডিও-মাইক্রোমিটার M-এর উপর কেন্দ্রীভূত হয় এবং উহার ফলে রেডিও-মাইক্রোমিটারে বিক্ষেপ দেখা যায়। এই বিক্ষেপ রেডিও-মাইক্রোমিটারের উপর আপতিত বিকীর্ণ শক্তির সমানুপাতিক।

চিত্র 12·21

পরে অর্গল S বন্ধ করিয়া R-এর মধ্যে বিদ্যুৎ প্রবাহ পাঠানো হইল।

R উত্তপ্ত হইয়া উঠিবে এবং উহা হইতে বিকিরণ রেডিও-মাইক্রোমিটারের উপর পড়িবে। বিদ্যুৎ প্রবাহ নিয়ন্ত্রণ করিয়া রেডিও-মাইক্রোমিটারে বিক্ষেপ পূর্বের সমান করা হইল। এই ব্যবস্থায় R-এর উপর প্রতি সেকেণ্ডে আপতিত কৃষ্ণ বিকিরণ ঐ সময়ে R পাতে বিদ্যুৎ প্রবাহ চালাইতে প্রয়োজনীয় বিদ্যুৎ শক্তির সমান হইবে।

মনে করি, পাত R এবং পর্দা D-এর ক্ষেত্রফল যথাক্রমে A_1 ও A_2 এবং উহাদের দূরত্ব d। কেল্‌ভিন স্কেলে কৃষ্ণ বস্তু এবং অর্গলের উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 ও T_2। কৃষ্ণ বস্তুর নিঃসরণ ক্ষমতা $e_B(T)$ লিখিলে, প্রতি সেকেণ্ডে R পাতের উপর বিকিরণ হইবে,

$$\frac{e_B(T)}{d^2} A_1 A_2 \alpha = \frac{A_1 A_2}{\pi d^2} \sigma \left[T_1^4 - T_2^4\right] \alpha$$

$$\left[\because \quad e_B(T) = K(T) = \frac{\sigma(T_1^4 - T_2^4)}{\pi}\right]$$

বায়ুর ভিতর দিয়া অগ্রসর হইবার সময় বিকীর্ণ শক্তির একটি অংশ বায়ু মাধ্যমে শোষিত হইবে, উপরন্তু বিকিরণের একটি অংশ R পাতে প্রতিফলিত হইবে। ঐ কারণে 'correction factor' α লেখা হইয়াছে। প্রবাহ মাত্রা—i amp. হইলে প্রতি সেকেণ্ডে r ohm পাতে ব্যয়িত বিদ্যুৎ শক্তি হইবে $i^2 r$ watts।

$$\therefore \quad i^2 r = \frac{A_1 A_2}{\pi d^2} \sigma (T_1^4 - T_2^4) \alpha$$

$$\text{অথবা} \quad \sigma = \frac{i^2 r . \pi d^2}{A_1 A_2 (T_1^4 - T_2^4)\alpha} \; \frac{\text{watts}}{(\text{cm})^2 \times (^\circ\text{K})^4} \qquad (12\cdot28)$$

Kussmann-এর পরীক্ষা হইতে দেখা গিয়াছে, $\sigma = 5\cdot795 \times 10^{-12}$ watts/cm^2/°K^4। Kussmann-এর পূর্বে ও পরে আরো অনেকেই σ নির্ণয়ের জন্য বিভিন্ন উপায়ে পরীক্ষা করিয়াছেন। ঐ সকল পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে স্টিফানের ধ্রুবক $5\cdot72 \times 10^{-12}$ হইতে $5\cdot80 \times 10^{-12}$-এর মধ্যে থাকে।

12·31. স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মান সূত্রের প্রয়োগ (Application of Stefan-Boltzmann law):

(*a*) **সৌর-ধ্রুবক ও সৌর-উষ্ণতা** (Solar constant and solar temperature)—

সূর্য হইতে বিকিরণ পৃথিবীর উপর আসিয়া পড়িতেছে। পৃথিবী-পৃষ্ঠে একক ক্ষেত্রের উপর প্রতি মিনিটে যে পরিমাণ বিকীর্ণ শক্তি ঐ তলের অভিলম্ব বরাবর আপতিত হয় তাহাকে সৌর-ধ্রুবক (solar constant) বলা হয়।

সূর্য দেহের কেন্দ্রস্থলে থাকে উত্তপ্ত আলোক মণ্ডল (photosphere)। ইহার চতুর্দিকে যে শীতলতর গ্যাসীয় আবরণ থাকে তাহাকে বর্ণ মণ্ডল বা 'chromosphere' বলা হয়। আলোক মণ্ডলের উষ্ণতাকে সৌর-উষ্ণতা বলা হয়। মনে করি, আলোক মণ্ডলের ব্যাসার্ধ R এবং উহার উষ্ণতা T। স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মানের সূত্র অনুসারে প্রতি মিনিটে মোট বিকীর্ণ শক্তি হইবে,

$$E = \sigma\, 4\pi R^2 T^4 \times 60$$

সূর্য হইতে পৃথিবীর গড় দূরত্বে একটি এককেন্দ্রিক (concentric) গোলক কল্পনা করিলে ঐ শক্তি গোলকের ভিতর তলে লম্বভাবে আপতিত হইবে। গড় দূরত্ব r ধরিলে প্রতি মিনিটে একক ক্ষেত্রের উপর আপতিত বিকীর্ণ শক্তি,

$$S_c = \frac{E}{4\pi r^2} = \sigma\left(\frac{R}{r}\right)^2 T^4 \times 60 \qquad [\, S_c = \text{সৌর-ধ্রুবক} \,]$$

$$\therefore \quad T = \left[\frac{S_c}{60}\frac{1}{\sigma}\frac{r^2}{R^2}\right]^{1/4} \qquad \cdots \qquad (12\cdot29)$$

পরীক্ষা হইতে জানা যায় যে,

$S_c = 1{\cdot}937$ cal/cm²/min.

$\sigma = 5{\cdot}76 \times 10^{-12}$ watts/cm²/°K⁴ $= 1{\cdot}37 \times 10^{-12}$ cal/cm²/sec/°K⁴

$r = 9{\cdot}28 \times 10^7$ miles

$R = 4{\cdot}3 \times 10^5$ miles

এই মান উপরের সমীকরণে বসাইলে,

$$T = \left[\frac{1{\cdot}937}{60} \times \frac{10^{12}}{1{\cdot}37} \times \frac{(9{\cdot}28 \times 10^7)^2}{(4{\cdot}3 \times 10^5)^2}\right]^{\frac{1}{4}} = 5780\ ^\circ\text{K}$$

পরবর্তী আলোচনায় দেখা যাইবে যে, ভিনের (Wien) অতিক্রান্তি সূত্র (displacement law) হইতেও সূর্যের উষ্ণতা সম্পর্কে ধারণা করা সম্ভব। এখানে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, আলোক মণ্ডল বা photosphere-এর

উষ্ণতা হিসাব করিবার সময় ইহাকে কৃষ্ণ বস্তু বিবেচনা করা হইয়াছে। কিন্তু ইহা একটি অনুমান মাত্র, বাস্তবে আলোক মণ্ডলটি সঠিকভাবে কৃষ্ণ বস্তু নয়।

(*b*) **আবদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরস্থিত বিকিরণের এনট্রপি** (Entropy of radiation within an enclosure) :

আবদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরে কোন তলের উপর বিকিরণের চাপ $P=\frac{u(T)}{3}$ এবং T উষ্ণতায় মোট বিকীর্ণ শক্তি $U=u(T)V=aT^4V$।

আয়তন বৃদ্ধির সময় বিকিরণ নিজেই কার্য করে এবং এই কারণে শক্তির প্রয়োজন হয়। উষ্ণতা স্থির রাখিলে পারিপার্শ্বিক মাধ্যম হইতে পাত্রে তাপ প্রবেশ করে এবং ফলে এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। এনট্রপির পরিবর্তন

$$dS=\frac{\delta Q}{T}=\frac{dU+PdV}{T}=\frac{Vdu+(P+u)dV}{T}$$

অথবা, $dS=4aVT^2dT+\frac{4}{3}aT^3dV$

$$=\tfrac{4}{3}a(3VT^2dT+T^3dV)=d(\tfrac{4}{3}aT^3V)$$

$\therefore \quad S=\frac{4}{3}aT^3V+$ ধ্রুবক (S_0)

একক আয়তনের এনট্রপি $s=\frac{4}{3}aT^3+s_0$

$T=0$ হইলে পাত্রে কোন বিকিরণ থাকিবে না ; সেই কারণে S_0 এবং s_0 উভয়কেই শূন্য লেখা যায়।

অতএব, $S=\frac{4}{3}aT^3V$ এবং $s=\frac{4}{3}aT^3$

রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে $S=$ ধ্রুবক। সেই কারণে সাম্য বিকিরণের রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে

$VT^3=$ ধ্রুবক অথবা $PV^{4/3}=$ ধ্রুবক

আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে $PV^{\gamma}=$ ধ্রুবক। উপরের সমীকরণের অর্থ এই নয় যে, কৃষ্ণ বিকিরণের জন্য $\gamma=4/3$। কেবলমাত্র সমীকরণ-দুইটির বাহ্যিক মিলটুকু হইতে এই ভুল হওয়া সম্ভব। প্রকৃতপক্ষে সাম্য বিকিরণের জন্য $\gamma=\infty$।

উদাহরণ। 1. 1000 Litre স্থানে আবদ্ধ কৃষ্ণ বিকিরণের উষ্ণতা 100°C হইতে 1000°C-এ বৃদ্ধি করা হইল। এজন্য কি পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হয়?

$$\delta Q = U_2 - U_1$$

$$= Va T_2^4 - Va T_1^4$$

$$= V\,\frac{4\sigma}{c}\left[T_2^4 - T_1^4\right]$$

$$= \frac{10^6 \times 4 \times 5{\cdot}79 \times 10^{-12}}{3 \times 10^{10}}\left[(1273)^4 - (373)^4\right] \text{ Joules}$$

$$= \frac{10^6 \times 4 \times 5{\cdot}79 \times 10^{-12}}{4{\cdot}2 \times 3 \times 10^{10}} \times 260{\cdot}57 \times 10^{10} \text{ calories}$$

$$= 4{\cdot}79 \times 10^{-4} \text{ calories}$$

2. কৃষ্ণ বর্ণের একটি চাক্‌তির পশ্চাৎ ভাগ তাপ কু-পরিবাহীর দ্বারা আটকানো। চাক্‌তিটির উপর সূর্যের কিরণ লম্বভাবে আপতিত হইতে থাকিলে উহার সাম্য উষ্ণতা কি হইবে? (সূর্যকে একটি কৃষ্ণ বস্তু ধরিয়া লও)

সূর্যের উষ্ণতা $= 6200°K$

সূর্যের ব্যাসার্ধ $= 4{\cdot}3 \times 10^5$ miles

পৃথিবী ও সূর্যের দূরত্ব $= 9{\cdot}3 \times 10^7$ miles

সূর্য হইতে প্রতি সেকেণ্ডে মোট বিকিরণ

$$= 4\pi (4{\cdot}3 \times 10^5)^2 \sigma (6200)^4$$

চাক্‌তির উপর প্রতি সেকেণ্ডে আপতিত বিকীর্ণ শক্তি

$$= A\,\frac{4\pi\,(4{\cdot}3 \times 10^5)^2 \sigma \times (6200)^4}{4\pi\,(9{\cdot}3 \times 10^7)^2}$$

চাক্‌তির ক্ষেত্রফল A, এবং মনে করা যাক, উহার সাম্য উষ্ণতা T

$\therefore$ চাক্‌তি হইতে প্রতি সেকেণ্ডে বিকিরণের পরিমাণ $= A\,\sigma T^4$

সাম্যাবস্থার সর্তানুযায়ী

$$A\sigma T^4 = A\sigma \frac{(4\cdot3\times10^8)^2}{(9\cdot3\times10^7)^2}(6200)^4$$

$$T = \left(\frac{4\cdot3}{9\cdot3\times10^2}\right)^{1/2} \times 6200$$

$$= 620 \times \left(\frac{4\cdot3}{9\cdot3}\right)^{1/2}$$

$$= 420°K \quad (\text{প্রায়})$$

3. কৃষ্ণবর্ণের একটি তামার গোলকের উষ্ণতা 127°C। ঐ সময় দেখা গেল প্রতি মিনিটে উহার উষ্ণতা 2·8°C হ্রাস পাইতেছে। 227°C উষ্ণতায় দ্বিগুণ ব্যাসার্ধের তামার গোলকের উষ্ণতা প্রতি মিনিটে কি পরিমাণে হ্রাস পাইবে? উভয় ক্ষেত্রেই পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের উষ্ণতা 27°C।

[4·34°C/min]

12·32. ভিনের শক্তি-বণ্টন সূত্র (Wien's distribution formula):

স্টিফান-বোল্ৎজ্‌মানের সূত্র কৃষ্ণ বস্তু হইতে প্রতি সেকেণ্ডে মোট বিকিরণের পরিমাণ নির্দেশ করে। কিন্তু কৃষ্ণ বিকিরণে কিভাবে বিভিন্ন তরঙ্গ-দৈর্ঘ্যে শক্তি বণ্টন হয়, সেই বিষয়ে ঐ সূত্র হইতে কোন কিছুই জানা যায় না।

শক্তি-বণ্টন সম্পর্কে ভিন সর্বপ্রথম উল্লেখযোগ্য আলোচনার সূত্রপাত করেন। কেবলমাত্র তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে ভিন কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টন সংক্রান্ত যে সূত্রটি নির্দেশ করেন তাহা হইল,

$$U_\lambda d\lambda = \frac{A}{\lambda^5} f(\lambda T)\, d\lambda \qquad \cdots \qquad (12\cdot30)$$

এই সমীকরণে λ হইতে $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে মোট বিকীর্ণ শক্তি $U_\lambda d\lambda$, A একটি ধ্রুবক এবং $f(\lambda T)$ হইতেছে λ ও T-এর গুণফলের কোন অনিশ্চিত অপেক্ষক (undetermined function of the product of λ and T)। তাপগতিতত্ত্ব হইতে কোনক্রমেই ঐ অপেক্ষকের গাণিতিক প্রকৃতি জানা সম্ভব নয়।

আমরা এখানে ভিন-সূত্রের প্রমাণ দিব না (পরিশিষ্টে মূল প্রমাণটি দেওয়া হইয়াছে)। প্ল্যাঙ্ক সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত হিসাবে পরবর্তী অংশে ভিনের সূত্র প্রমাণিত হইবে।

সমীকরণ (12·30)-কে লেখা যায়

$$U_\lambda(T)\,d\lambda=\frac{AT^5}{(\lambda T)^5}f(\lambda T)\,d\lambda=AT^5F(\lambda T)\,d\lambda \quad \cdots \quad (12{\cdot}31)$$

λ-র পরিবর্তে বর্ণালীকে ν-এর সাহায্যে চিহ্নিত করা যাইতে পারে। λ হইতে $\lambda+d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের মধ্যে শক্তি $U_\lambda d\lambda$ না বলিয়া কম্পাঙ্ক ν হইতে $\nu+d\nu$-এর মধ্যে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ $U_\nu d\nu$ বলা হইবে। বর্ণালীর একই অংশ কেবলমাত্র λ-র পরিবর্তে ν-এর সাহায্যে চিহ্নিত হইয়াছে এবং সেই কারণেই

$$U_\nu\,d\nu=U_\lambda\left|\frac{d\lambda}{d\nu}\right|d\nu$$

শক্তি কখনই ঋণাত্মক রাশি হইতে পারে না, সেই কারণেই $|d\lambda/d\nu|$ লেখা হইয়াছে।

তড়িৎচুম্বকীয় তরঙ্গের গতিবেগ, তরঙ্গদৈর্ঘ্য ও কম্পাঙ্কের সম্পর্ক হইতেছে

$$\nu\lambda=c$$

$$\therefore \quad U_\nu\,d\nu=\frac{A}{\lambda^5}f(\lambda T)\,\frac{c}{\nu^2}\,d\nu$$

$$=B\nu^3\phi(\nu/T)\,d\nu \quad \cdots \quad (12{\cdot}32)$$

সমীকরণ (12·32)-কে লেখা যায়

$$U_\nu\,d\nu=B\left(\frac{\nu}{T}\right)^3T^3\phi(\nu/T)d\nu=BT^3\,\phi(\nu/T)d\nu \cdots (12{\cdot}33)$$

সমীকরণ (12·30), (12·31), (12·32) এবং (12·33)-এর প্রত্যেকটিকে ভিনের শক্তি-বণ্টন সূত্র (Wien's energy distribution formula) বলা হয়। এক্ষণে $f(\lambda T)$ অথবা $\phi(\nu/T)$-এর গাণিতিক রূপ জানিতে পারিলে কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তির বণ্টন জানা যায়। কিন্তু কেবলমাত্র তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে ইহা সম্ভব নয়।

এতদ্‌সত্ত্বেও ভিনের সূত্র হইতে কৃষ্ণ বিকিরণ সম্পর্কে কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্ত গ্রহণ করা সম্ভব হয়। ভিন প্রমাণ করেন যে, কৃষ্ণ বিকিরণের রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে,

$$\lambda T = \text{ধ্রুবক}$$

রুদ্ধতাপ প্রসারণ বা সংনমনে কৃষ্ণ বিকিরণের উষ্ণতার পরিবর্তন হইবে সেই সঙ্গে তরঙ্গদৈর্ঘ্যও বদলাইবে, কিন্তু ইহাদের গুণফল স্থির থাকিবে। ঐ একই সিদ্ধান্তকে কম্পাঙ্কের সাহায্যে লিখিলে

$$\nu/T = \text{ধ্রুবক}$$

এই সিদ্ধান্তের ফলে সমীকরণ (12·30) ও (12·31) হইতে দেখা যায় যে,

$$\text{(i)}\quad U_\lambda \lambda^5 = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad (12·34a)$$

$$\text{(ii)}\quad U_\lambda T^{-5} = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad (12·34b)$$

একই কারণে সমীকরণ (12·32) ও (12·33) হইতে দেখিতে পাই যে,

$$\text{(i)}\quad U_\nu \nu^{-3} = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad (12·34c)$$

$$\text{(ii)}\quad U_\nu T^{-3} = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad (12·34d)$$

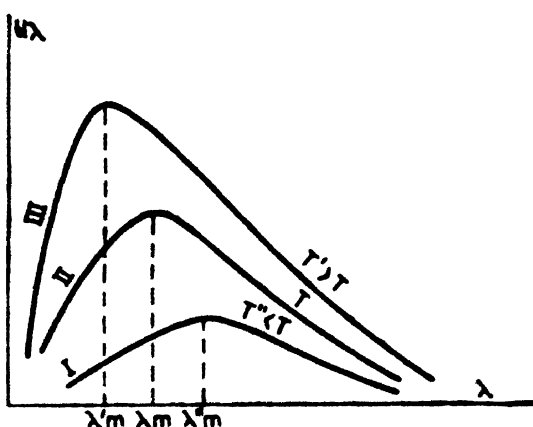
মনে করি, রুদ্ধতাপ-আয়তন-পরিবর্তনে বিকিরণের উষ্ণতা T-এর পরিবর্তে T' হইয়াছে। তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ পরিবর্তিত অবস্থায় λ' হইবে, এবং $\lambda' = \lambda\, T/T'$। এই সময়ে বিকীর্ণ শক্তি $U_\lambda'(T')$ বলিয়া চিহ্নিত হইবে। এই পরিবর্তনে কার্যের প্রয়োজন হয় এবং সেই কারণে $U_\lambda(T) \neq U_\lambda'(T')$। প্রসারণে $T' < T$—এই সময়ে তন্ত্র কার্য করে এবং $U_\lambda(T) > U_\lambda'(T')$। পক্ষান্তরে সংনমনে তন্ত্রের উপর কার্য করা হয় এবং $U_\lambda(T) < U_\lambda'(T')$।

কোন অবস্থায় $U_\lambda(T)$ জানা থাকিলে সমীকরণ (12·34b)-এর সাহায্যে $U_\lambda'(T')$ জানিতে পারিব। ঐ সমীকরণ অনুসারে,

$$T'^{-5} U_\lambda'(T') = T^{-5} U_\lambda(T)$$

অর্থাৎ, $$U_{\lambda'=\frac{\lambda T}{T'}}(T') = \left(\frac{T'}{T}\right)^5 U_\lambda(T) \qquad \cdots \qquad (12·35)$$

দেখা গেল, কৃষ্ণ বিকিরণে কোন একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় spectrum-এ শক্তির বণ্টন জানিলে ভিনের সূত্রের সাহায্যে অন্য যে-কোন উষ্ণতায় শক্তির বণ্টন জানিতে পারিব। এজন্য যাহা করণীয় তাহা হইল—

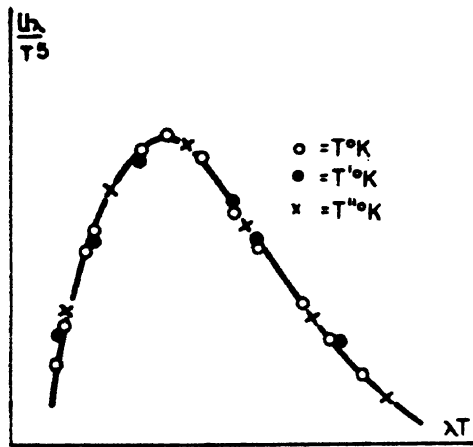
T উষ্ণতায় $U_\lambda - \lambda$ লেখচিত্রে ভূজকে (abcissa) (T/T′) দ্বারা এবং কোটিকে (ordinate) $(T'/T)^5$ দ্বারা গুণ করিয়া যে লেখচিত্র অঙ্কন করা যায় তাহাই হইবে T′ উষ্ণতায় শক্তির বণ্টন লেখ (energy distribution curve at temperature T′)। এইভাবে চিত্র (12·22)-এ II-চিহ্নিত লেখ হইতে I ও III-চিহ্নিত লেখ অঙ্কন করা হইয়াছে।

চিত্র 12·22

অনেক সময় $U_\nu - \nu$ লেখ সাহায্যে spectrum-এ শক্তির বণ্টন দেখানো হয়। এখানে—

$$\frac{\nu}{T} = \frac{\nu'}{T'} \text{ এবং } \frac{U_\nu}{T^3} = \frac{U_\nu'}{T'^3}$$

$$\therefore \quad U_{\nu = \nu\frac{T'}{T}}(T') = \left(\frac{T'}{T}\right)^3 U_\nu(T) \qquad (12·36)$$

এক্ষেত্রে $U_\nu - \nu$ লেখতে ভূজকে (T′/T) দ্বারা এবং কোটিকে $(T'/T)^3$ দ্বারা গুণ করিলে T′ উষ্ণতায় কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টন লেখ পাওয়া যাইবে।

একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় শক্তি-বণ্টন জানিতে পারিলে, $\lambda T =$ ধ্রুবক ও $U_\lambda = A/\lambda^5 f(\lambda T)$—এই সূত্র-দুইটির সাহায্যে অন্য যে-কোন উষ্ণতায় শক্তি-বণ্টন জানিতে পারি, সেই কারণে ইহাদের অতিক্রান্তি সূত্র বলা হয়। ভিনের সূত্র হইতে দেখা গেল, $U_\lambda/T^5 = A\, f(\lambda T)$। উষ্ণতা পৃথক্ হওয়া সত্ত্বেও যদি λ ও T-এর গুণফল সমান হয় তবে U_λ/T^5-ও সমান হইবে। অন্যভাবে বলিতে পারি, U_λ/T^5-এর মান λ ও T-এর গুণফলের উপর নির্ভর করে—পৃথক্‌ভাবে T যাহাই হউক না কেন। এই কারণে বিভিন্ন উষ্ণতায় U_λ জানিয়া λT-কে ভুজ ও U_λ/T^5-কে কোটি ধরিয়া যে বিন্দুগুলি পাওয়া যায় (চিত্র 12·23) তাহারা প্রত্যেকে একই লেখ-র উপর থাকিবে (full continuous curve)। অনুরূপ কারণে $U_\nu/T^3 - \nu/T$ লেখটিও উষ্ণতা নিরপেক্ষ হইবে।

চিত্র 12·23

শক্তি-বণ্টন লেখ হইতে দেখা যায় যে, একটি বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ সর্বাধিক হইয়া থাকে। এই তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ_m বলিয়া চিহ্নিত হইবে। λ_m বিকিরণের উষ্ণতা T-এর উপর নির্ভর করে। উষ্ণতা পরিবর্তনে λ_m এমনভাবে পরিবর্তিত হইবে যে—

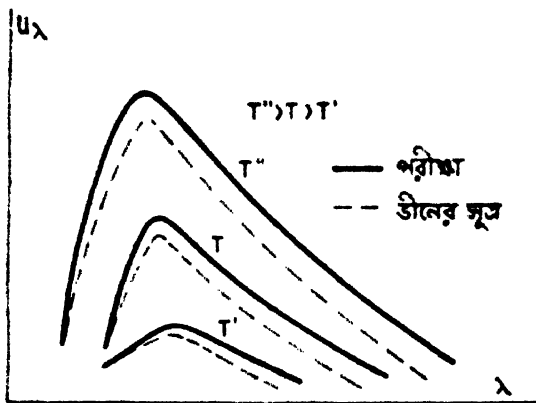
$$\lambda_m T = \lambda'_m T' = b = \cdot 29 \text{ cm}^\circ\text{K} \text{ (পরীক্ষা হইতে)}$$

যে তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ সর্বাধিক হইবে তাহা কেল্‌ভিন স্কেলে কৃষ্ণ বিকিরণের উষ্ণতার ব্যস্তানুপাতিক। এই কারণে কোন কৃষ্ণ বস্তুকে

উত্তপ্ত করিলে উহা প্রথমে রক্তিম বর্ণ ধারণ করে এবং পরে উহা সাদা হয়। কৃষ্ণ বিকিরণ spectrum-এ λ_m স্থির করিতে পারিলেই বিকিরকের উষ্ণতা জানিতে পারিব। এইভাবে চন্দ্র, সূর্য ইত্যাদির উষ্ণতা নিরূপণ করা সম্ভব হইয়াছে।

$$\left[\frac{dU_\lambda}{d\lambda}\right]_{\lambda=\lambda_m}=0,$$ সমীকরণের সহায়তায় λ_m জানা যায়।

বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ বিকিরকের নিঃসরণ ক্ষমতার সমানুপাতিক বলিয়া উপরের আলোচনায় U_λ-র পরিবর্তে E_λ লেখা চলে।

ভিনের সূত্রের যাথার্থ্য প্যাশেন, লুমার ও প্রিংশেম (Paschen, Lummer ও Pringsheim) প্রমুখ বৈজ্ঞানিকদের দ্বারা পরীক্ষিত হইয়াছে। বিদ্যুৎ প্রবাহের সাহায্যে কার্বন নলকে উত্তপ্ত করিয়া নিঃসৃত বিকিরণকে fluorspar প্রিজমের সাহায্যে পরীক্ষা করা হয়। বোলোমিটারের সাহায্যে spectrum-এর বিভিন্ন অংশে শক্তি মাপা যায়। শোষণের দরুন বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ যাহাতে হ্রাস না পায় সে বিষয়ে বিশেষ সতর্কতার প্রয়োজন।

চিত্র 12·24

পরীক্ষা হইতে দেখা যায় যে, ভিনের সূত্র পরীক্ষার ফলাফলকে অনেকাংশেই ব্যাখ্যা করিতে পারে। কেবলমাত্র তরঙ্গদৈর্ঘ্য খুব বেশী হইলে পরীক্ষার U_λ কিছুটা বেশী হইবে (চিত্র 12·24)। উষ্ণতা যখন খুব বেশী তখনই এই পার্থক্য ধরা পড়ে। উপরন্তু দেখা যায় যে, লেখ ও ভূজের

অন্তর্বর্তী ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফল T^4-এর সমানুপাতিক (স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মানের সূত্র)। নিম্নে দেওয়া সারণীটিতে ঐ পরীক্ষা সংক্রান্ত অন্যান্য তথ্য লিপিবদ্ধ হইল।

সারণী 12·2 : ভিনের সূত্রের পরীক্ষা

T (in °K)	$\lambda_m \times 10^4$ (in cm)	$U_{\lambda m}$ (আপেক্ষিক)	$\lambda_m T$ (cm-°K)	$U_{\lambda m} \times T^{-5}$ ($\times 10^{17}$)
621·2	4·53	2·026	·2814	2190
908·5	3·28	13·66	·2980	2208
1094·5	2·71	34·00	·2966	2164
1259	2·35	68·80	·2559	2176
1646	1·78	270·60	·2928	2246

ভিনের সূত্রে $f(\lambda T)$ অথবা $\phi(\nu/T)$-এর গাণিতিক প্রকৃতি সম্পর্কে কোন উল্লেখ নাই। এই কারণে ঐ সূত্রের সাহায্যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় spectrum-এর বিভিন্ন অংশে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ কি হইবে তাহা বলা যায় না। এই সূত্রটিকে যাহাতে ব্যবহারের উপযোগী করা যায় সেজন্য বিকিরণ নিঃসরণ ও শোষণ সম্পর্কে ভিন কয়েকটি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্ত গ্রহণ করেন।

1. আবদ্ধ পাত্রের অভ্যন্তরে বিকিরণ কতকগুলি অনুনাদক হইতে নিঃসৃত হইয়াছে মনে করা যাইতে পারে। অনুনাদকগুলি (resonators) গ্যাস-অণুর সমতুল্য। উহাদের সাহায্যে সকল তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসরণ ও শোষণ সম্ভব হইয়া থাকে।

2. নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন অনুনাদক বিশেষ একটি তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসরণ ও শোষণ করিতে পারে। ঐ তরঙ্গদৈর্ঘ্য অথবা কম্পাঙ্ক অনুনাদকের শক্তির উপর নির্ভর করে। বিভিন্ন শক্তিসম্পন্ন অনুনাদকের উপস্থিতির কারণে বিভিন্ন কম্পাঙ্কের তরঙ্গ (0 হইতে ∞) নিঃসরণ ও শোষণ করা সম্ভব হইবে।

3. তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ এবং $\lambda + d\lambda$-র মধ্যে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ নির্ভর করে ঐ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে নিঃসরণ করিবার ক্ষমতা সম্পন্ন কতগুলি অনুনাদক থাকে তাহার উপর।

যেহেতু, $\frac{1}{2}mv^2 = \alpha\nu = \alpha\frac{c}{\lambda}$ [α = ধ্রুবক]

$$U_\lambda = e^{-\frac{1}{2}\frac{mv^2}{kT}}\ \psi(v) = e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}\ \psi(v) \quad \left[c_2 = \frac{\alpha c}{kT} \right]$$

$\psi(v)$ হয় v-এর অপেক্ষক এবং এই কারণে λ-রও অপেক্ষক। ভিনের সূত্রের সহিত সঙ্গতি রাখিয়া উপরের সমীকরণটিকে লেখা যায়

$$U_\lambda d\lambda = \frac{A}{\lambda^5}\ e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}\ d\lambda \quad \cdots \quad (12{\cdot}37a)$$

অথবা $$E_\lambda d\lambda = \frac{A'}{\lambda^5}\ e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}\ d\lambda \quad \cdots \quad (12{\cdot}37b)$$

λ খুব বেশী না হওয়া পর্যন্ত ($\lambda < 3 \times 10^{-4}$ cm) ভিনের এই সমীকরণটি লুমার ও প্রিংশেম-এর পরীক্ষাকে সম্পূর্ণরূপে ব্যাখ্যা করিতে পারে। কিন্তু λ খুব বেশী হইলে পরীক্ষায় U_λ কিছুটা বেশী হইবে—অর্থাৎ সমীকরণটি spectrum-এর একটি অংশকেই সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করে।

সমীকরণটি হইতে দেখা যায় $\lambda = \infty$ এবং $\lambda = 0$ হইলে $U_\lambda = 0$ হইবে। পরীক্ষা হইতে ইহা প্রমাণ করা যায় না। তবে পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে যে, $U_\lambda - \lambda$ লেখটি মূল বিন্দু অভিমুখী নয়—(does not show the tendency to go through the origin)। উপরন্তু $T = \infty$ হইলে $U_\lambda = A\lambda^{-5}$ এবং ইহা একটি সসীম রাশি। ইহা অবশ্যই স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মান সূত্রের পরিপন্থী। এই সকল কারণে অনুমান করা যায় যে ভিনের সূত্রে কোন ত্রুটি রহিয়াছে।

সৌর উষ্ণতা—সূর্য শক্তির উৎস। সূর্যের photosphere বা আলোক মণ্ডল হইতে বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তি পৃথিবী পৃষ্ঠে আপতিত হইতেছে। সৌর বিকিরণ ও কৃষ্ণ বিকিরণের spectrum-এ প্রকৃতিগত সাদৃশ্য বর্তমান। কিন্তু সৌর বিকিরণকে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কৃষ্ণ বিকিরণের সহিত মেলানো যায় না। এই কারণেই আলোক মণ্ডলকে পুরাপুরি কৃষ্ণ বস্তু চিন্তা করা অনুচিত হইবে। তবে কৃষ্ণ বস্তুর সহিত ইহার পার্থক্য খুবই সামান্য।

$\lambda_m T$ = ধ্রুবক = ·29 এই হিসাব হইতে বিভিন্ন সময়ে সৌর উষ্ণতা নিরূপণ করিবার চেষ্টা হইয়াছে। পরের পৃষ্ঠায় সারণীটিতে দেখা যায় যে,

গড় সৌর উষ্ণতা 6080°K। স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মান সূত্রের সাহায্যে সৌর উষ্ণতা স্থির করিলে দেখা যায় যে, T = 5780°K।

সারণী 12·3 : ভিনের সূত্র হইতে সৌর উষ্ণতা

	λ_mA°	T°K	সৌর-ধ্রুবক হইতে সৌর উষ্ণতা
ম্যুলার এবং ফ্রন	4680	6154	
অ্যাবোট—I	4700	6128	
উইলসিং	4820	5975	
অ্যাবোট—II	4753	6059	
গড়		6080°K	5780°K

এই দুই পদ্ধতিতে সৌর উষ্ণতা হিসাব করিলে যে পার্থক্য দেখা যায় (300°K) তাহা স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মান সূত্র অথবা অতিক্রান্তি সূত্রের কোন ত্রুটির জন্য নয়। কেবলমাত্র সূর্যের আলোক মণ্ডলটি আদর্শ কৃষ্ণ বিকিরক নয় বলিয়াই এই পার্থক্য হইয়া থাকে।

12·33. র‍্যালে-জিন্‌সের শক্তি-বণ্টন সূত্র (Rayleigh-Jeans energy distribution formula) :

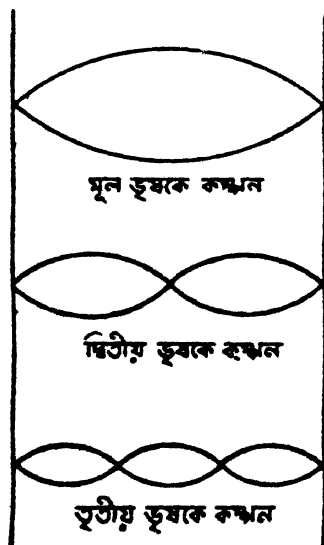
ভিনের সূত্র কৃষ্ণ বিকিরণের সম্পূর্ণ spectrum-কে ব্যাখ্যা করিতে না পারায় র‍্যালে (Rayleigh) একটি পৃথক্ দৃষ্টিভঙ্গী হইতে এই সমস্যার সমাধান করিতে সচেষ্ট হন। পরবর্তীকালে জিন্‌সের (Jeans) প্রচেষ্টায় ইহা সম্পূর্ণ হয়। সনাতন বলবিদ্যা ও পরিসংখ্যানের (classical mechanics ও statistics) সহায়তায় যে নূতন সূত্রটি পাওয়া যায় তাহা পরীক্ষালব্ধ spectrum-কে সম্পূর্ণ ব্যাখ্যা করিতে পারে না।

সম্পূর্ণরূপে প্রতিফলিত হয়, এরূপ দেওয়াল দ্বারা আবদ্ধ কোন স্থানে কৃষ্ণ বিকিরণ থাকিলে ঐখানে স্থাণু তরঙ্গের সৃষ্টি হইবে। দেওয়াল-গাত্রের প্রতিটি বিন্দু হইবে স্থাণু তরঙ্গের নিস্পন্দ বিন্দু (nodes)। পাত্রে 0 হইতে ∞-র মধ্যে সকল কম্পাঙ্কের তরঙ্গ থাকিবে। আমাদের হিসাব করিতে হইবে T উষ্ণতায় কম্পাঙ্ক ν ও $\nu + d\nu$-এর মধ্যে কি পরিমাণ শক্তি সঞ্চিত আছে।

এইজন্য আবদ্ধ পাত্রের একক আয়তনে ν ও $\nu+d\nu$ কম্পাঙ্ক বিস্তারের মধ্যে স্থাণু তরঙ্গের সংখ্যা স্থির করা প্রয়োজন। মনে করি, এই সংখ্যা $f(\nu)d\nu$ —কম্পাঙ্ক ν-এর এই অপেক্ষক $f(\nu)$-কে কম্পাঙ্ক-বণ্টন-অপেক্ষক (frequency distribution function) বলা হয়। গাণিতিক হিসাব হইতে দেখা যায় নির্দিষ্ট কম্পাঙ্ক বিশিষ্ট তরঙ্গের (তড়িৎ চুম্বকীয় তরঙ্গ অথবা স্থিতিস্থাপক মাধ্যমে সৃষ্ট তরঙ্গ যাহাই হউক না কেন) শক্তি একই কম্পাঙ্কের দোলকের শক্তির সমান। এই হিসাবে বিকিরণ তন্ত্রে প্রত্যেকটি স্থাণু তরঙ্গে একটি করিয়া স্বাতন্ত্র্য মাত্রা (degree of freedom) আরোপ করা যাইতে পারে। কৃষ্ণ বিকিরণ আবদ্ধ পাত্রে T উষ্ণতায় সাম্যে থাকে এবং ঐ কারণে বিকিরণের প্রত্যেকটি স্বাতন্ত্র্য মাত্রাতে শক্তি kT (k-বোল্‌ৎজ্‌মানের ধ্রুবক)—কারণ T উষ্ণতায় প্রত্যেকটি স্বাতন্ত্র্য মাত্রাতে দোলকের গতিশক্তি $\frac{1}{2}k$T এবং স্থিতিশক্তি $\frac{1}{2}k$T।

$$\therefore \quad u_\nu d\nu = f(\nu)d\nu\ \bar{E}_\nu = kT.f(\nu)d\nu \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}38)$$

$f(\nu)$-এর হিসাব [Calculation of $f(\nu)$]—

স্থাণু তরঙ্গ সম্পর্কে আলোচনা করিবার সময় প্রথমেই দুই প্রান্তে আটকানো একটি তারের কথা চিন্তা করা যাক। তারটিকে টানিয়া ছাড়িয়া দিলে তরঙ্গের

চিত্র 12·25

সৃষ্টি হয়। আপতিত তরঙ্গ দুই প্রান্তে প্রতিফলিত হওয়ার ফলে যে স্থাণু

তরঙ্গের সৃষ্টি হয় তাহার জন্য তারের দুইটি প্রান্ত নিস্পন্দ বিন্দু হইবে। বিভিন্ন প্রকারে বা বিভিন্ন 'mode'-এ তারের কম্পন সম্ভব। স্থাণু তরঙ্গে একটি মাত্র ফাঁস (loop) তৈয়ারী হইলে তারের ঐ কম্পনকে fundamental mode of vibration বা মূল ভূষকে কম্পন বলা হয়। স্থাণু তরঙ্গে দুইটি, তিনটি, ··· n-টি ফাঁস (loop) সৃষ্টি হইলে যথাক্রমে দ্বিতীয়, তৃতীয়···n-তম ভূষকে কম্পন (n-th mode of vibration) হইতেছে বলা হইবে। স্থাণু তরঙ্গে n-তম mode-এ তরঙ্গদৈর্ঘ্য $\lambda = 2l/n$ (চিত্র 12·25)। এক্ষেত্রে n অবশ্যই কোন ধনাত্মক পূর্ণ সংখ্যা হইবে।

আলোচনার সুবিধার জন্য মনে করা যাক, কৃষ্ণ বিকিরণ একটি ঘনকের (cube) মধ্যে আবদ্ধ অবস্থায় আছে। ঐ বিকিরণ তরঙ্গাকারে বিভিন্ন দিকে অগ্রসর হইবে। এরূপ একটি তরঙ্গ কোন তলের উপর θ কোণে আপতিত ও প্রতিফলিত হইলে তরঙ্গ-মুখের (wave front) উপর অঙ্কিত লম্ব ঐ তলের উপর অঙ্কিত লম্বের সহিত θ কোণ উৎপন্ন করিবে চিত্র (12·26)।

চিত্র 12·26

চিত্র হইতে দেখা যায় P বিন্দুতে প্রতিফলিত ও আপতিত তরঙ্গের পথ-পার্থক্য (path difference)—

$$PR + QR = \frac{x}{\cos\theta} + \frac{x}{\cos\theta}\cos 2\theta$$

$$= \frac{x}{\cos\theta}(1 + \cos 2\theta)$$

$$= 2x\cos\theta \qquad (12{\cdot}39)$$

এখানে x সীমানা তল হইতে P বিন্দুর লম্ব-দূরত্ব। ব্যতিচারের নিয়ম অনুসারে (condition of interference) P বিন্দুটি একটি নিস্পন্দ তলে থাকিবার সর্ত

$$2x \cos \theta = (2n+1)\frac{\lambda}{2} \quad [\ n \text{ কোন পূর্ণ সংখ্যা }] \cdots \quad (12\cdot40)$$

এই অবস্থায় একটি নিস্পন্দ তল হইতে পরের নিস্পন্দ তলের দূরত্ব $\Delta x = \lambda/2 \cos \theta$। ঘনকের প্রত্যেকটি বাহু l এবং সেক্ষেত্রে দুইটি বিপরীত তলের মধ্যে n_1-টি নিস্পন্দ তল থাকিলে,

$$n_1 \frac{\lambda}{2} = l \cos \theta$$

তরঙ্গ-মুখের উপর অঙ্কিত লম্ব ঘনকের তিনটি বাহুর সহিত θ_1, θ_2, θ_3 কোণ উৎপন্ন করিয়াছে এবং বিপরীত তলগুলির মধ্যে যথাক্রমে n_1, n_2, n_3-টি নিস্পন্দ তল সৃষ্টি হইয়াছে মনে করিলে

$$n_1 \frac{\lambda}{2} = l \cos \theta_1, \; n_2 \frac{\lambda}{2} = l \cos \theta_2 \text{ এবং } n_3 \frac{\lambda}{2} = l \cos \theta_3$$

$$\therefore \quad \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} = \frac{2\nu l}{c} \quad \cdots \quad (12\cdot41)$$

$$[\ \because \quad \cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_3 = 1\ ]$$

এখানে c তরঙ্গের গতিবেগ এবং ν উহার কম্পাঙ্ক। আমরা যদি n_1, n_2, n_3-কে তিনটি চল মনে করি তবে নির্দিষ্ট কম্পাঙ্ক ν-এর জন্য ইহা একটি গোলকের সমীকরণ। n_1, n_2, n_3 প্রত্যেকেই ধনাত্মক পূর্ণ সংখ্যা।

এই কারণে বলা যায় তিনটি পূর্ণ সংখ্যা লইয়া একটি সমবায় গঠন করিলে যদি গোলকের সমীকরণটি সিদ্ধ হয় তবে ঐ সমবায় l দৈর্ঘ্যের ঘনকের অভ্যন্তরে ν কম্পাঙ্কের একটি স্থাণু তরঙ্গ নির্দেশ করিবে। l এবং ν স্থির রাখিয়া এ ধরনের বিভিন্ন সমবায় হইতে পারে এবং উহাদের প্রত্যেকটির জন্য mode of vibration পৃথক্ হইবে।

এই প্রসঙ্গে বিশেষভাবে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, সমবায়ের প্রত্যেকটি সংখ্যা (each member of the combination) অবশ্যই পূর্ণ সংখ্যা হইবে। মনে করি (n_1', n_2', n_3') এরূপ একটি সমবায়। সমীকরণ (12·41)-এ n_1, n_2, n_3 বর্গাকারে উপস্থিত থাকায় $\pm n_1'$, $\pm n_2'$, $\pm n_3'$

হইতে পৃথক্‌ভাবে যে আটটি সমবায় গঠন করা সম্ভব তাহাদের প্রত্যেকটির জন্য উপরের সমীকরণটি সিদ্ধ হইবে। কিন্তু লক্ষ্য করা যায় যে, আটটি সমবায়ের মধ্যে কেবলমাত্র একটি সমবায়ের (যাহাতে তিনটি সংখ্যাই ধনাত্মক) জন্যই একটি mode কল্পনা করা যাইতে পারে। প্রশ্ন হইতেছে, নির্দিষ্ট l এবং ν-এর জন্য এরূপ কতগুলি সমবায় গঠন করা সম্ভব।

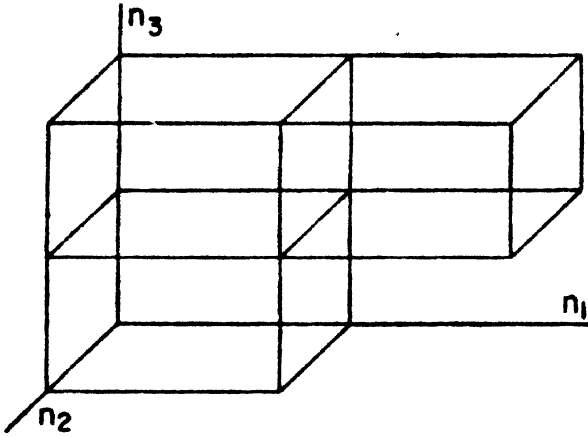
ত্রিমাত্রিক ভূমিতে x, y, z-এর পরিবর্তে n_1, n_2, n_3-কে তিনটি অক্ষ ধরিলে এরূপ প্রত্যেকটি সমবায়কে এক একটি বিন্দু দ্বারা নির্দেশ করা যায়। মূল বিন্দু হইতে প্রত্যেকটি বিন্দুর দূরত্ব $2\nu l/c$ হইবে (আমরা l দৈর্ঘ্যের ঘনকের অভ্যন্তরে কেবলমাত্র ν কম্পাঙ্কের তরঙ্গ চিন্তা করিতেছি)। এইভাবে মূল বিন্দু হইতে একই দূরত্বে যে আটটি বিন্দু পাওয়া যাইবে তাহারা একটি cubic lattice উৎপন্ন করিবে—ঐ lattice-এর কেন্দ্র মূল বিন্দুতে (origin of the co-ordinate system) অবস্থিত। প্রত্যেকটি পৃথক্ ভূষকে (mode) কম্পনের জন্য এরূপ একটি করিয়া lattice কল্পনা করা যায় এবং উহাদের প্রত্যেকের কেন্দ্র অভিন্ন। মূল বিন্দু হইতে ঐ lattice-গুলির কৌণিক দূরত্ব $2\nu l/c$। এই কারণে মূল বিন্দুকে কেন্দ্র করিয়া $2\nu l/c$ ব্যাসার্ধের একটি গোলক কল্পনা করিলে lattice-এর কৌণিক বিন্দুগুলি ঐ গোলক পৃষ্ঠের উপর পড়িবে। স্মরণ থাকে যে, lattice-এর আটটি কৌণিক বিন্দুর মধ্যে কেবলমাত্র একটি mode নির্দেশক বিন্দু। ঐ গোলকটিকে নিরক্ষীয় অনুভূমিক তল এবং পরস্পরের সহিত লম্বভাবে অবস্থিত দুইটি উল্লম্ব তল দ্বারা সমান আটটি অংশে ভাগ করিলে কেবলমাত্র একটি অংশেই n_1, n_2, n_3-র প্রত্যেকেই ধনাত্মক সংখ্যা হইবে।

সুতরাং l দৈর্ঘ্যের ঘনকে ν এবং $\nu+d\nu$ কম্পাঙ্কের মধ্যে বিভিন্ন mode-এ স্থাণু তরঙ্গের সংখ্যা হইবে $2\nu l/c$ এবং $2(\nu+d\nu)l/c$ ব্যাসার্ধ বিশিষ্ট দুইটি গোলকের মধ্যে যে আয়তন উহার আট ভাগের এক ভাগে lattice-এর যতগুলি কৌণিক বিন্দু থাকিবে সেই সংখ্যার সমান।

$$n\text{-space-এ এই অংশের আয়তন} = \frac{1}{8}\,\frac{4\pi}{c^2}\,(2\nu l)^2\,\frac{2l d\nu}{c}$$

$$= \frac{4\pi l^3 \nu^2 d\nu}{c^3}$$

ঐ আয়তনে mode নির্দেশক কতগুলি বিন্দু থাকিবে তাহা স্থির করিতে স্মরণ রাখিতে হইবে যে, ঐ বিন্দুগুলির প্রত্যেকটি স্থানাঙ্ক পূর্ণ সংখ্যা। মনে করা যাক,

একক দৈর্ঘ্যের (একক আয়তনেরও বটে) ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র lattice-গুলিকে একটির পার্শ্বে আর একটিকে বসাইয়া একটি জালক সৃষ্টি করা হইয়াছে। ঐ জালকে প্রত্যেকটি lattice-এর কৌণিক বিন্দুর স্থানাঙ্ক পূর্ণ সংখ্যা হইবে। পরপর সাজানো lattice-গুলির প্রত্যেকটি কৌণিক বিন্দুতে আটটি করিয়া lattice মিলিত হইয়াছে (চিত্র 12·27)। সুতরাং প্রত্যেকটি lattice-এ গড়ে

চিত্র 12·27

(অনেকগুলি lattice হইতে গড় লইলে) একটি করিয়া বিন্দু থাকিবে যাহার স্থানাঙ্ক তিনটি অখণ্ড সংখ্যা দ্বারা নির্দেশ করা চলে। অর্থাৎ n-space-এর একক আয়তনে কেবল একটি মাত্র mode-নির্দেশক বিন্দু থাকিবে।

সুতরাং l দৈর্ঘ্য বিশিষ্ট ঘনকের অভ্যন্তরে ν এবং $\nu+d\nu$ কম্পাঙ্কের মধ্যে বিভিন্ন mode-এ তরঙ্গের সংখ্যা হইবে $4\pi l^3\nu^2 d\nu/c^3$ এবং আবদ্ধ স্থানের একক আয়তনে এই সংখ্যা হয় $4\pi\nu^2 d\nu/c^3$। তড়িৎচুম্বকীয় তরঙ্গ তির্যক তরঙ্গ এবং পরস্পরের সহিত লম্বভাবে দুই দিকে সমবর্তিত হয় (can be polarised in two mutually perpendicular directions)।

সুতরাং পাত্রের একক আয়তনের বিকিরণে বিভিন্ন mode-এ তরঙ্গের সংখ্যা হইবে

$$f(\nu)\, d\nu = 2\,\frac{4\pi\nu^2 d\nu}{c^3} = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \qquad (12{\cdot}42)$$

সমীকরণ (12·41)-এর সিদ্ধান্তে পৌঁছাইতে আমরা একটি ঘনকের অভ্যন্তরে বিকিরণের কল্পনা করিয়াছি। সাধারণভাবে প্রমাণ করা যায় যে, পাত্রের

আকার যাহাই হউক না কেন আবদ্ধ বিকিরণের জন্য সমীকরণ (12·41) একইভাবে প্রযোজ্য।

গ্যাস মাধ্যমে কেবলমাত্র অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গের (longitudinal wave) সৃষ্টি হয়। এবং এইজন্য গ্যাস মাধ্যমে একক আয়তনে ν ও $\nu+d\nu$ কম্পাঙ্কের মধ্যে বিভিন্ন mode-এ তরঙ্গ সংখ্যা হইবে,

$$f(\nu)\, d\nu = 4\pi\nu^2 d\nu \qquad (12{\cdot}43)$$

স্থিতিস্থাপক কঠিন পদার্থে (elastic solid medium) একই সঙ্গে দুইটি তির্যক তরঙ্গ ও একটি অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গ সৃষ্টি হইয়া থাকে, সেই কারণে

$$f(\nu)d\nu = 4\pi\nu^2\left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}\right)d\nu \quad \cdots \qquad (12{\cdot}44)$$

c_t তির্যক তরঙ্গের গতিবেগ এবং c_l অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গের গতিবেগ। পরবর্তী অংশে এই গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তগুলি কয়েকটি ক্ষেত্রে ব্যবহার করা হইবে বলিয়া উহাদেরকে একটি সারণী ভুক্ত করা গেল।

সারণী 12·4 : বিভিন্ন মাধ্যমে $f(\nu)$-এর হিসাব

মাধ্যম (Nature of the medium)	একক আয়তনে কম্পাঙ্ক ν ও $\nu+d\nu$-এর মধ্যে বিভিন্ন mode-এ তরঙ্গ সংখ্যা $f(\nu)d\nu$
গ্যাস···	$\dfrac{4\pi\nu^2 d\nu}{c^3}$
বিকিরণ···	$\dfrac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}$
স্থিতিস্থাপক কঠিনপদার্থ	$4\pi\nu^2\left(\dfrac{2}{c_t^3} + \dfrac{1}{c_l^3}\right)d\nu$

সমীকরণ (12·38) ও (12·42)-কে একত্র করিয়া

$$u_\nu d\nu = f(\nu)\, d\nu\, kT = 8\pi\nu^2 kT\, d\nu \qquad (12{\cdot}45a)$$

তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ-র হিসাবে লিখিলে

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda \quad \cdots \quad (12{\cdot}45b)$$

সমীকরণ (12·45a) এবং (12·45b)-কে র‍্যালে-জিন্‌সের শক্তি-বণ্টন সূত্র বলা হয়। এই সূত্রের সাহায্যে spectrum-এর বিভিন্ন অংশে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ সরাসরি জানা সম্ভব (ভিনের সূত্রে ধ্রুবকের উপস্থিতির কারণে ইহা সম্ভব হয় না—কেবলমাত্র আপেক্ষিক মান পাওয়া যায়)। এই কারণে সহজেই র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্রকে পরীক্ষার সাহায্যে যাচাই করা চলে। প্যাশেন, লুমার ও প্রিংশেম-এর পরীক্ষালব্ধ শক্তি-বণ্টন লেখকে র‍্যালে-জিন্‌সের তত্ত্বীয় বণ্টন লেখ-র (theoretical energy distribution curve) সহিত তুলনা করিলে দেখা যায় বড় তরঙ্গদৈর্ঘ্যে লেখ-দুইটির মধ্যে গুণগত মিল (qualitative agreement) বর্তমান—spectrum-এর এই অংশে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের ব্যস্তানুপাতিক হইবে। কিন্তু spectrum-এর ক্ষুদ্র তরঙ্গদৈর্ঘ্যে শক্তি-বণ্টন ব্যাখ্যা করিতে এই সূত্র সম্পূর্ণরূপে ব্যর্থ হইয়াছে। র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্র অনুসারে বিকিরণে তরঙ্গদৈর্ঘ্য হ্রাস পাইতে থাকিলে শক্তির ঘনত্ব বৃদ্ধি পাইবে এবং $\lambda = 0$ হইলে $u_\lambda = \infty$ হইবে। কিন্তু পরীক্ষা হইতে দেখা যায় যে, ক্ষুদ্র তরঙ্গদৈর্ঘ্যে λ হ্রাস পাইলে u_λ হ্রাস পায় এবং $\lambda \to 0$ হইলে $u_\lambda \to 0$ হইবে। ভিনের বণ্টন সূত্র কেবলমাত্র ক্ষুদ্র তরঙ্গদৈর্ঘ্যে প্রযোজ্য এবং র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্র তরঙ্গদৈর্ঘ্য বড় হইলে প্রয়োগ করা চলিবে। এই হিসাবে ভিনের সূত্র এবং র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্রকে পরস্পরের পরিপূরক (complementary) বলা যায়।

র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্র অনুসারে একক আয়তনে মোট বিকীর্ণ শক্তি

$$u = \int_0^\infty u_\lambda \, d_\lambda = \int_0^\infty 8\pi kT\lambda^{-4} d\lambda \to \infty \text{ যখন } T \neq 0$$

অর্থাৎ 0°K ব্যতীত অন্য যে-কোন উষ্ণতায় কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তির ঘনত্ব অসীম হইবে। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে যে-কোন উষ্ণতায় কৃষ্ণ বিকিরণে নির্দিষ্ট পরিমাণ শক্তি থাকে। ভিনের সূত্র কৃষ্ণ বিকিরণের উষ্ণতা ও শক্তির সম্পর্ক সঠিকভাবে নির্দেশ করে কিন্তু র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্র এ বিষয়ে সম্পূর্ণরূপে ব্যর্থ হইয়াছে। কণাবাদের আলোকে প্লাঙ্ক কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি বণ্টন সম্পর্কে যে সূত্র নির্দেশ করিয়াছেন তাহাতে ভিন এবং র‍্যালে-জিন্‌স সূত্রের ত্রুটি দূর হইয়াছে।

12·34. প্লাঙ্কের কণাবাদ ও কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টন সূত্র (Quantum theory of thermal radiation and Plank's distribution formula) :

ভিনের সূত্র এবং র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্র কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি বণ্টন সম্পূর্ণরূপে ব্যাখ্যা করিতে না পারায় সমস্যা সমাধানে নতুন দৃষ্টিভঙ্গীর প্রয়োজনীয়তা উপলব্ধি করা হয়। এই ব্যাপারে সার্থক পদক্ষেপ ম্যাক্স প্লাঙ্কের। প্লাঙ্ক classical physics-এর গণ্ডীর বাহিরে 'কণাবাদের' সমর্থনে প্রথম মত প্রকাশ করেন। এই কণাবাদের সাহায্যে প্লাঙ্ক কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টনকে সম্পূর্ণরূপে ব্যাখ্যা করিতে সক্ষম হন উপরন্তু ভিন ও র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্র প্লাঙ্ক সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত হিসাবে দেখানো হয়।

কৃষ্ণ বিকিরণের উৎপত্তি এবং বিকিরণ ও বিকিরকের মধ্যে সাম্য—কোন পাত্রস্থিত বিকিরণ ঐ পাত্রের অভ্যন্তরে অসংখ্য electric dipole-এর পর্যাবৃত্ত দোলনের ফলে সৃষ্টি হইয়া থাকে। তরঙ্গাকারে নিঃসৃত বিকীর্ণ শক্তির কম্পাঙ্ক দোলনরত electric dipole-এর কম্পাঙ্কের সমান। পাত্রের অভ্যন্তরে 0 হইতে ∞-র মধ্যে বিভিন্ন কম্পাঙ্কের দোলক থাকিবে এবং ফলে পাত্রে সকল তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকিরণ থাকা সম্ভব। এই পর্যন্ত প্লাঙ্কের চিন্তাধারা classical physics-এর সঙ্গে সঙ্গতিপূর্ণ। প্রকৃতপক্ষে তড়িৎচুম্বকীয় তরঙ্গবাদ (electromagnetic theory) হইতে প্রমাণ করা যায় যে, ত্বরণ সম্পন্ন তড়িৎ আধান হইতে তড়িৎ-চুম্বকীয় তরঙ্গ নিঃসৃত হয়। এইভাবে electric dipole-গুলির দোলনের ফলে যে তড়িৎ চুম্বকীয় তরঙ্গের সৃষ্টি হয় তাহা আবদ্ধ স্থানটিকে ভর্তি করিবার পর পাত্রের অভ্যন্তরে dipole-গুলি বিকীর্ণ তরঙ্গ হইতে শক্তি শোষণ করিতে থাকে। কোন dipole কেবলমাত্র উহার নিজস্ব কম্পাঙ্কের তরঙ্গ হইতে শক্তি শোষণ করিয়া থাকে। একই সঙ্গে dipole-গুলি হইতে নিঃসরণ ও শোষণে আবদ্ধ বিকিরণে সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়। এই অবস্থায় কোন বিশেষ কম্পাঙ্কের তরঙ্গের জন্য একক আয়তনে শক্তি এবং ঐ একই কম্পাঙ্কের দোলকগুলির গড় শক্তির অনুপাত স্থির থাকে। ν হইতে $\nu+d\nu$ কম্পাঙ্কের দোলক ও বিকীর্ণ তরঙ্গের মধ্যে নিঃসরণ ও শোষণ প্রক্রিয়ায় সাম্য সৃষ্টি হইলে, প্লাঙ্ক প্রমাণ করেন যে,

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}\bar{E}_\nu \qquad \cdots \qquad (12{\cdot}46)$$

$\bar{E}_\nu = \nu$ কম্পাঙ্কের দোলকগুলির গড় শক্তি এবং $u_\nu d\nu$ = একক আয়তনে কম্পাঙ্ক ν ও $\nu + d\nu$-এর মধ্যে শক্তি।

প্লাঙ্কের কণাবাদ ও E_ν-এর হিসাব (Planck's quantum hypothesis and calculation of $\bar{E}_\nu$)—

Classical physics-এ বস্তু ও বিকিরণের মধ্যে যখন শক্তি বিনিময় হয় তখন 0 ও ∞-র মধ্যে যে-কোন পরিমাণ শক্তি নিঃসরণ অথবা শোষণ হইতে পারে। এই কারণে অনুমান করা হয় যে, ν কম্পাঙ্কের দোলক 0 হইতে ∞-র মধ্যে যে-কোন শক্তিতে স্পন্দিত হইতে থাকিবে। আমরা জানি এইরূপ হইলে দোলকগুলির গড়শক্তি $\bar{E}_\nu = kT$। সমীকরণ (12·46)-এ $\bar{E}_\nu$-এর মান kT লিখিলে র‍্যালে-জিন্সের সূত্রটি পাওয়া যায়। অতএব সমস্যার সমাধান এইভাবে হইতে পারে না।

প্লাঙ্ক বস্তু ও বিকিরণের মধ্যে শক্তি বিনিময়ের ক্ষেত্রে একটি অবম সীমা (lower limit) স্থির করার সপক্ষে প্রস্তাব রাখেন। এই মতবাদ, যাহা পরবর্তীকালে প্লাঙ্কের কণাবাদ হিসাবে আখ্যাত হইয়াছে, অনুসারে শক্তির স্ফুরণ ও শোষণ নিরবচ্ছিন্ন ভাবে হইতে পারে না (emission or absorption of energy by matter does not take place continuously)। সবচেয়ে কম যে-পরিমাণ শক্তি দোলকগুলি নিঃসরণ অথবা শোষণ করিতে পারে তাহাকে শক্তিকণা (photon) বলা হয়। বিকিরণ হইতে দোলকগুলি শক্তি গ্রহণের সময় অথবা দোলকগুলি হইতে বিকিরণ বাহির হওয়ার সময় এক বা একাধিক কণা লইয়া একটি তাড়া (packet) তৈয়ারী হইবে। শক্তিকণার প্রত্যেকটিতে ε পরিমাণ শক্তি থাকে, এবং ইহাদের একটি, দুইটি, তিনটি··· অথবা n-টি লইয়া একটি তাড়া হইতে পারে। এই কারণে একসঙ্গে ε, 2ε, 3ε,···$n\varepsilon$,···শক্তির স্ফুরণ বা শোষণ হয়। লক্ষ্য করা যায় যে, ε-এর কম শক্তি কখনই নিঃসরণ অথবা শোষণ করা সম্ভব নয়। দোলকগুলি কয়েকটি বিচ্ছিন্ন শক্তি অবস্থায় থাকে এরূপ চিন্তা করিলে তবেই একটি করিয়া তাড়ার সাহায্যে শক্তির নিঃসরণ ও শোষণ সম্ভব হইবে। অর্থাৎ সনাতন পদার্থবিদ্যার বাহিরে আসিয়া প্লাঙ্ক যে প্রস্তাব রাখেন তাহা হইল— নির্দিষ্ট কম্পাঙ্কের কোন দোলকের পক্ষে কেবলমাত্র 0, ε, 2ε, 3ε, ···$n\varepsilon$-এর মধ্যে যে-কোন একটি শক্তিতে কম্পন সম্ভব হইবে (অন্য কোন শক্তিতে নয়)। আমরা জানি T উষ্ণতায় সাম্যাবস্থায় কোন সমাবেশে

$0, \varepsilon, 2\varepsilon \cdots n\varepsilon \cdots$ শক্তি বিশিষ্ট দোলক থাকিবার সম্ভাব্যতা (probability) হইবে যথাক্রমে $1, e^{-\varepsilon/kT}, e^{-2\varepsilon/kT}, e^{-n\varepsilon/kT}, \cdots$.

দোলকগুলির মধ্যে এইভাবে শক্তি বণ্টন হইয়া থাকিলে উহাদের গড় শক্তি হইবে

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon\, e^{-n\varepsilon/kT}}{\sum_{0}^{\infty} e^{-n\varepsilon/kT}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon\, e^{-\beta n\varepsilon}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon}} \qquad \left[\beta = \frac{1}{kT}\right]$$

অথবা $$E = -\frac{d}{d\beta} \ln. \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\varepsilon} = -\frac{d}{d\beta} \ln. \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}$$

$$= \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1} = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}-1}$$

সুতরাং একই কম্পাঙ্কের বিভিন্ন দোলকের গড় শক্তি হইবে

$$E_\nu = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}-1} \qquad \cdots \qquad (12\cdot47)$$

এখানে সনাতন পদার্থবিদ্যার সঙ্গে কণাবাদের পার্থক্য বিশেষভাবে লক্ষণীয়। সনাতন পদার্থবিদ্যায় যে-কোন শক্তির দোলক থাকা সম্ভব এবং এখানে শক্তি বিনিময়ের অবম সীমা (lower limit) হইবে $\varepsilon \to 0$।

যখন $\varepsilon \to 0$ $\quad E = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}-1} = kT$

ইহাই শক্তির সমবণ্টন সূত্র (equipartition of energy)। অর্থাৎ কণাবাদের আলোচনা হইতে $\varepsilon \to 0$ এই প্রান্তিক সীমায় (limiting value) পৌঁছাইলে সনাতন পদার্থবিদ্যার সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়।

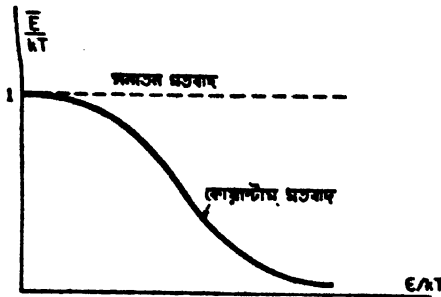
সনাতন পদার্থবিদ্যার সিদ্ধান্ত হইতেছে $\bar{E} = kT$, কিন্তু প্লাঙ্কের সূত্র অনুযায়ী,

$$\frac{\bar{E}}{kT} = \frac{\varepsilon/kT}{e^{\varepsilon/kT}-1}$$

চিত্র (12·28)-এ সনাতন পদার্থবিদ্যা ও কণাবাদের এই পার্থক্য দেখানো হইল।

সমীকরণ (12·46) এবং (12·47) একত্র করিলে দেখা যায় একক আয়তনে কম্পাঙ্ক ν ও $\nu+d\nu$-এর মধ্যে বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ হইবে

$$u_\nu\, d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,\frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}-1}\,d\nu \qquad (12{\cdot}48)$$

প্ল্যাঙ্ক লক্ষ্য করেন যে ভিনের বণ্টন সূত্রের সহিত উপরের সমীকরণটির সাদৃশ্যগত মিল তখনই সম্ভব হইবে যদি $\varepsilon \propto \nu$ হয়। অর্থাৎ $\varepsilon = h\nu$

চিত্র 12·28

(h = প্লাঙ্কের ধ্রুবক) লিখিলে সমীকরণ (12·48)-কে ν/T অথবা λT-এর অপেক্ষক হিসাবে দেখা যায়। উপরন্তু ঐ একই সর্তে সমীকরণের ডানদিকে ν^3 পদ অথবা বণ্টন সূত্রকে λ-র সাহায্যে লিখিলে λ^{-5} পদ পাওয়া যায় [ভিনের বণ্টন সূত্র (12·30) ও (12·32) দ্রষ্টব্য]।

$$\varepsilon = h\nu \text{ লিখিলে, } u_\nu\, d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\,\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}\,d\nu \quad \cdots \quad (12{\cdot}49)$$

অথবা λ-র হিসাবে বণ্টন সূত্রকে লিখিলে—

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\,\frac{1}{e^{ch/\lambda kT}-1}\quad d\lambda \qquad (12{\cdot}50)$$

সমীকরণ (12·49) ও (12·50) কৃষ্ণ বিকিরণে প্লাঙ্কের বণ্টন সূত্র।

লুমার, প্যাশেন ও প্রিংশেম-এর পরীক্ষা লব্ধ শক্তি-বণ্টন লেখটিকে প্লাঙ্কের সূত্র হইতে ব্যাখ্যা করা যায়। প্লাঙ্কের তত্ত্বীয় বণ্টন লেখ ও পরীক্ষালব্ধ লেখ-এর মধ্যে গুণগত ও সংখ্যাগত (qualitative and quantative) উভয় প্রকারের মিল বর্তমান। সেই কারণেই তরঙ্গদৈর্ঘ্য যখন খুব কম সেই সময়ে প্লাঙ্কের সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত হিসাবে ভিনের সূত্র পাওয়া যাইবে। একই

কারণে তরঙ্গদৈর্ঘ্য খুব বেশী হইলে প্লাঙ্কের সূত্র হইতে র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্রটি পাওয়া যাইতে পারে।

প্লাঙ্কের সূত্র হইতে ভিন ও র‍্যালে-জিন্‌সের বণ্টন সূত্র—

ক্ষুদ্র তরঙ্গদৈর্ঘ্যে $e^{ch/\lambda kT} \gg 1$ এবং সেক্ষেত্রে

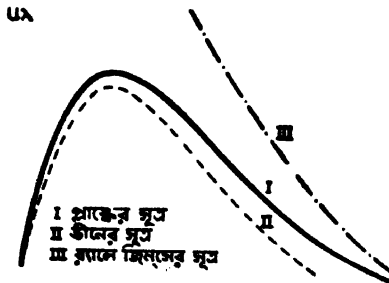
$$u_\lambda \, d\lambda = 8\pi ch\lambda^{-5}e^{-ch/\lambda kT}d\lambda$$
$$= B\lambda^{-5}e^{-a/\lambda T}d\lambda$$

$B = 8\pi ch$ এবং $a = \frac{ch}{k}$ লেখা হইয়াছে। উপরের সমীকরণটিই ভিনের শক্তি-বণ্টন সূত্র।

বৃহৎ তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের জন্য $e^{ch/\lambda kT} \simeq 1 + \frac{ch}{\lambda kT}$,

অথবা $e^{ch/\lambda kT} - 1 \simeq \frac{ch}{\lambda kT}$, এই ক্ষেত্রে,

$$u_\lambda \, d\lambda = 8\pi ch \, \lambda^{-5} \frac{\lambda kT}{ch} = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda$$

ইহাই র‍্যালে-জিন্‌সের শক্তি-বণ্টন সূত্র। চিত্র (12·29)-এ একই সঙ্গে প্লাঙ্ক, ভিন ও র‍্যালে-জিন্‌সের শক্তি-বণ্টন লেখ দেখানো হইল।

চিত্র 12·29

প্লাঙ্কের সূত্র হইতে স্টিফানের সূত্র—প্লাঙ্ক সূত্র হইতে সহজেই স্টিফানের চতুর্থ ঘাতের সূত্রে পৌঁছানো যাইবে এবং সেই সঙ্গে স্টিফানের ধ্রুবকটির তত্ত্বীয় মান স্থির করা সম্ভব হইবে।

কৃষ্ণ বিকিরণে 0 হইতে ∞-র মধ্যে সকল কম্পাঙ্কের তরঙ্গ থাকিবে এবং একক আয়তনে ইহাদের সকলের জন্য বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ

$$u=\int_0^\infty u_\nu\, d\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \nu^3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^{-1}d\nu$$

$\frac{h\nu}{kT}=x$ ধরিলে $d\nu=\frac{kT}{h}\,dx$ এবং

$$u=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty\left(\frac{kT}{h}\right)^3 x^3\,(e^x-1)^{-1}\,\frac{kT}{h}\,dx$$

$$=\frac{8\pi k^4T^4}{c^3h^3}\int_0^\infty x^3\,(e^x-1)^{-1}dx$$

$$=\frac{8\pi k^4T^4}{c^3h^3}\int_0^\infty x^3\,e^{-x}\,(1-e^{-x})^{-1}dx$$

$$=\frac{8\pi k^4T^4}{c^3h^3}\sum_{r=1}^\infty\int_0^\infty x^3\,e^{-rx}\,dx=\frac{8\pi k^4T^4}{c^3h^3}\,6\sum_{r=1}^\infty\frac{1}{r^4}$$

$$\left[\because\ \int_0^\infty x^3e^{-rx}\,dx=\frac{6}{r^4}\right]$$

$$\frac{48\pi k^4T^4}{c^3h^3}\sum_{r=1}^\infty\frac{1}{r^4}=\frac{48\pi k^4T^4}{c^3h^3}\,\frac{\pi^4}{90}$$

$$\left[\because\ \sum_{r=1}^\infty\frac{1}{r^4}=\frac{\pi^4}{90}\right]$$

অতএব কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তির ঘনত্ব হইবে

$$u=\frac{8}{15}\,\frac{\pi^5k^4}{c^3h^3}\,T^4 \qquad (12\cdot51)$$

সমীকরণটি স্টিফানের চতুর্থ ঘাতের সূত্র, এবং $\sigma=\frac{ac}{4}=\frac{2}{15}\,\frac{\pi^5k^4}{c^2h^3}$, এখানে c, k, এবং পরীক্ষালব্ধ σ-র মান ধরিয়া লইলে h-এর মান জানা যাইবে। এইভাবে দেখা যায়, $h=6\cdot62\times10^{-27}$ *erg*-sec।

প্লাঙ্কের বণ্টন সূত্র হইতে ভিনের অতিক্রান্তি সূত্র—প্লাঙ্কের বণ্টন সূত্র হইতে ভিনের অতিক্রান্তি সূত্রে ধ্রুবকটির মান জানিতে পারিব।

T উষ্ণতায় যে তরঙ্গদৈর্ঘ্যে সর্বাধিক পরিমাণে শক্তি সঞ্চিত থাকে, তাহাকে λ_m বলিয়া চিহ্নিত করিলে

$$\left[\frac{du_\lambda(T)}{d\lambda}\right]_{\lambda=\lambda_m}=0$$

প্ল্যাঙ্কের সূত্র হইতে

$$\left[\frac{du_\lambda}{d\lambda}\right]_{\lambda_m}=8\pi ch\left[\frac{d}{d\lambda}\left\{\lambda^{-5}\left(e^{\frac{ch}{\lambda kT}}-1\right)^{-1}\right\}\right]_{\lambda_m}=0$$

অথবা $$\left[-5\lambda^{-1}\left(e^{\frac{ch}{\lambda kT}}-1\right)+\frac{ch}{\lambda^2 kT}\,e^{\frac{ch}{\lambda kT}}\right]_{\lambda_m}=0$$

অথবা $$\frac{5}{\lambda_m}\left(e^{\frac{ch}{\lambda_m kT}}-1\right)=\frac{ch}{\lambda_m{}^2 kT}\cdot e^{\frac{ch}{\lambda_m kT}}$$

$\frac{ch}{\lambda_m kT}=\gamma$ ধরিলে, $\frac{5}{\lambda_m}(e^\gamma-1)=\frac{\gamma}{\lambda_m}e^\gamma$

অথবা $$e^{-\gamma}+\frac{\gamma}{5}-1=0$$

এই transcendental সমীকরণের একটি বীজ হইতে পারে $\gamma=0$, অর্থাৎ $\lambda_m=\infty$। কিন্তু বণ্টন লেখ হইতে দেখা যায় যে, $\lambda=\infty$-তে u_λ সর্বোচ্চ মানে থাকে না, বরং ঐ সময়ে asymtotically হ্রাস পাইয়া u_λ খুবই সামান্য হইবে। ঐ সমীকরণের অপর একটি বীজ হইবে $\gamma=4\cdot965$,

অথবা $$\lambda_m T=\frac{ch}{\gamma k}=\frac{ch}{4\cdot965k}=b \text{ (ধ্রুবক)।}$$

c, h, ও k-র মান বসাইলে $b=\cdot29$ cm-°K. হইবে। পরীক্ষা হইতে b-এর ঐ একই মান পাওয়া গিয়াছে।

12·35. বিকিরণ পাইরোমিতি (Radiation pyrometry) :

কোন বস্তুর উষ্ণতা যখন খুব বেশী তখন সেই উষ্ণতা মাপিবার পদ্ধতিকে পাইরোমিতি (pyrometry) বলে, এবং উষ্ণতা মাপিবার যন্ত্রটিকে পাইরোমিটার বলা হয়। গ্যাস-থার্মোমিটার, রোধ-থার্মোমিটার, তাপ-যুগ্ম-থার্মোমিটার খুব বেশী উষ্ণতায় ব্যবহার করিতে গেলে নানাবিধ অসুবিধার সম্মুখীন হইতে হয়। এই কারণে একটি নির্দিষ্ট সীমার (1600°C) ঊর্ধ্বে এই সকল থার্মোমিটারকে ব্যবহার করা হয় না। এই অবস্থায় উত্তপ্ত বস্তুর বিকিরণ মাপিয়া উহার উষ্ণতা মাপা হইয়া থাকে। উষ্ণতা-মাপনের এই পদ্ধতিকে বিকিরণ পাইরোমিতি

(radiation pyrometry) বলা হয়। বিকিরণ পাইরোমিটার ব্যবহার করিবার পক্ষে কোন ঊর্ধ্ব সীমা থাকে না ; বরং উষ্ণতা খুব বেশী হইলে বিকিরণের পরিমাণও বৃদ্ধি পাইবে এবং উষ্ণতা নির্ভুলভাবে জানা সম্ভব হইবে।

এই উপায়ে উষ্ণতা স্থির করিতে উত্তপ্ত বস্তু হিসাবে একটি কৃষ্ণ বস্তু লওয়া হয় এবং সেই সঙ্গে কৃষ্ণ বিকিরণের দুইটি বৈশিষ্ট্যের যে-কোন একটিকে কাজে লাগানো হয়।

1. কৃষ্ণ বিকিরণের ক্ষেত্রে স্টিফানের সূত্রটি প্রযোজ্য। এই সূত্র অনুযায়ী কৃষ্ণ বস্তু হইতে মোট বিকিরণ $E \propto T^4$, অথবা $T \propto E^{1/4}$। স্টিফানের সূত্রকে কাজে লাগাইয়া উষ্ণতা মাপিতে গেলে সকল তরঙ্গদৈর্ঘ্যে মোট বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ স্থির করিতে হইবে। এই পদ্ধতিতে উষ্ণতা মাপিবার যন্ত্রকে 'total radiation pyrometer' বা 'মোট বিকিরণ পাইরোমিটার' বলা হয়।

2. পক্ষান্তরে বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে (তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ হইতে $\lambda + d\lambda$-র মধ্যে) বিকীর্ণ শক্তি মাপিয়া প্ল্যাঙ্ক-সূত্রের সাহায্যে উষ্ণতা স্থির করা যাইতে পারে। এই পদ্ধতিতে উষ্ণতা মাপিবার যন্ত্রকে 'optical pyrometer' (আলোক পাইরোমিটার) বা 'বর্ণালী পাইরোমিটার' (spectral pyrometer) বলে।

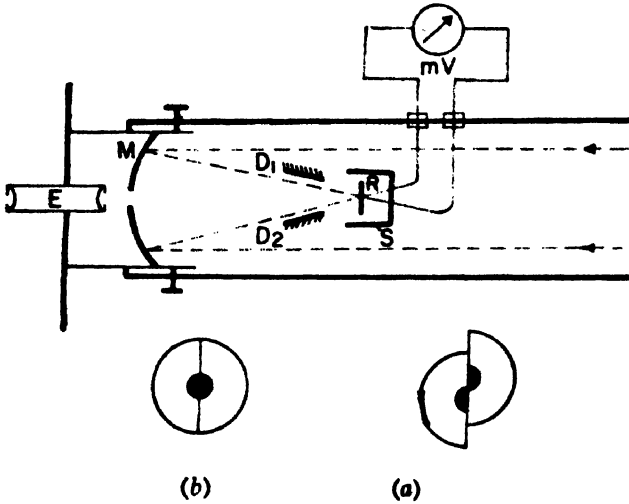
স্টিফানের সূত্র ও প্ল্যাঙ্কের সূত্র কেবলমাত্র কৃষ্ণ বিকিরণের জন্যই গ্রহণযোগ্য এবং সেই কারণে বিকিরণ পাইরোমিটারের ব্যবহার কেবলমাত্র কৃষ্ণ বস্তুর উষ্ণতা মাপিবার ক্ষেত্রে সীমিত রাখিলে কেল্‌ভিন স্কেলে বস্তুর সঠিক উষ্ণতা পাওয়া যাইবে। কিন্তু কার্যক্ষেত্রে অ-কৃষ্ণ বস্তুর উষ্ণতা মাপিবার জন্যও বিকিরণ পাইরোমিটার ব্যবহৃত হইয়া থাকে। সেক্ষেত্রে আমরা বিকিরকের প্রকৃত উষ্ণতা মাপিবার পরিবর্তে যে উষ্ণতাতে কৃষ্ণ বিকিরক হইতে একই পরিমাণ বিকিরণ বাহির হইবে সেই উষ্ণতার হিসাব পাইব। বলা বাহুল্য, এই উষ্ণতা সকল সময়ে অ-কৃষ্ণ বস্তুর প্রকৃত উষ্ণতা অপেক্ষা কিছু কম হইবে। বিকিরণ পাইরোমিটারের সাহায্যে অ-কৃষ্ণ বস্তুর উষ্ণতা মাপিলে সেই উষ্ণতাকে ঐ বস্তুর 'কৃষ্ণ বিকিরকের উষ্ণতা' (black body temperature) বলা হয়। আদর্শ কৃষ্ণ বস্তু হইতে বিকিরকের বিচ্যুতি যতই বৃদ্ধি পাইবে ততই কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতা ও 'কৃষ্ণ বিকিরকের উষ্ণতা'র তারতম্যও বৃদ্ধি পাইবে। সাধারণতঃ 600°C উষ্ণতার কমে বিকিরণ পাইরোমিটার ব্যবহার করা হয় না—কারণ, ঐ উষ্ণতার কমে যে বিকিরণ বাহির হইবে

তাহা মাপিবার সময় ভুল হওয়ার যথেষ্ট সম্ভাবনা রহিয়াছে। বিকিরণ পাইরোমিটার ব্যবহারের একটি সুবিধা হইতেছে এই যে পাইরোমিটারটিকে উষ্ণ বস্তুর সংস্পর্শে আনিবার অথবা বিকিরকের উষ্ণতায় উত্তপ্ত করিবার প্রয়োজন হয় না।

মোট বিকিরণ পাইরোমিটার (Total radiation pyrometer)—ফেরী (Ferry) সর্বপ্রথম স্টিফান সূত্র প্রয়োগ করিয়া উষ্ণতা মাপিবার পরিকল্পনা করেন। ইহাকে ফেরীর মোট বিকিরণ পাইরোমিটার বলা হয়। ফেরীর পাইরোমিটার চিত্র (12·30)-এ দেখানো হইয়াছে। ঐ চিত্রে M একটি অবতল দর্পণ। উত্তপ্ত বস্তুকে ঐ অবতল দর্পণ হইতে দূরে রাখা হইবে। বিকীর্ণ শক্তি অবতল দর্পণের উপর প্রতিফলিত হইয়া দর্পণের সম্মুখে রাখা কৃষ্ণ বর্ণের একটি চাক্তি R-এর উপর কেন্দ্রীভূত হয়। এই জন্য প্রয়োজনমতো অবতল দর্পণটিকে সামনে অথবা পিছনে সরানো হইবে। তাপযুগ্মের একটি সন্ধি কৃষ্ণ বর্ণের ঐ চাক্তির পিছনে আটকানো থাকে এবং উহা তাপযুগ্মের উষ্ণতর সন্ধি হিসাবে কাজ করে। চাক্তি R-কে সরাসরি বিকিরণ হইতে রক্ষা করিতে একটি ধাতব পর্দা (S) ব্যবহার করা হয়। তাপযুগ্মের সন্ধি-দুইটি এবং চাক্তি R-কে একটি বাক্সের মধ্যে রাখা হয় এবং ঐ বাক্সের একদিকের একটি ছিদ্রপথে বিকিরণ R-এর উপর আসিয়া পড়ে। বাহিরে একটি সুবেদী মিলিভোল্টমিটার যোগ করিয়া তাপযুগ্ম বর্তনীটি সম্পূর্ণ হয়। প্রতিফলিত বিকীর্ণ শক্তি চাক্তি R-এর উপর কেন্দ্রীভূত হওয়ায় সন্ধিদ্বয়ে উষ্ণতা-বৈষম্যের সৃষ্টি হয়। ইহার ফলে বর্তনীতে যে তাপ-তড়িচ্চালক-বল ক্রিয়া করে, মিলিভোল্টমিটারের সাহায্যে তাহা মাপা যায়।

প্রতিফলিত বিকীর্ণ শক্তিকে কৃষ্ণ বর্ণের চাক্তি R-এর উপর কেন্দ্রীভূত করিবার প্রয়োজনে ফেরী দুইটি অর্ধ-বৃত্তাকার দর্পণ (D_1, D_2) ব্যবহার করেন। ইহাদের R-এর ঠিক সম্মুখে স্থাপন করা হয় এবং দর্পণ-দুইটি পরস্পরের সহিত $5°$ হইতে $10°$ কোণে হেলিয়া থাকে। ইহাদের কেন্দ্রস্থলে ·75 mm. ব্যাসার্ধের একটি ছিদ্রপথে বিকীর্ণ শক্তি R-এর উপর গিয়া পড়ে। অবতল দর্পণের মধ্যস্থলে আটকানো অভিনেত্র (eye-piece) E-এর ভিতর দিয়া D_1, D_2-র দিকে দৃষ্টি দিলে সাধারণ অবস্থায় অর্ধ-বৃত্তাকার দর্পণ-দুইটিকে পরস্পর হইতে সরিয়া যাওয়া অবস্থায় (চিত্র 12·30*a*) দেখা যায়। কিন্তু অবতল দর্পণটিকে 'rack and pinion'-এর সাহায্যে আগাইয়া অথবা

পিছাইয়া বিকীর্ণ শক্তিকে R-এর উপর কেন্দ্রীভূত করা হইলে (focussed) অর্ধ-বৃত্তাকার দর্পণ-দুইটির পারস্পরিক ব্যবধান দূর হয় এবং উহারা একত্রে পূর্ণ গোলাকৃতি ধারণ করে (চিত্র 12·30*b*)। পাইরোমিটারটিকে এই অবস্থায় লইয়া যাওয়ার পর মূল পরীক্ষা শুরু হইবে (the apparatus has been properly for the experiment)।

(*b*) (*a*)

চিত্র 12·30

পাইরোমিটারটিকে ব্যবহার করিবার সময় এমন বন্দোবস্ত করা হয় যেন প্রতিবিম্বটি অর্ধ-বৃত্তাকার দর্পণ-দুইটির কেন্দ্রবিন্দুস্থ ছিদ্রপথের চেয়ে বড় হয় এবং তখন তাপযুগ্মের সাহায্যে মোট বিকিরণ না মাপিয়া কেবলমাত্র বিকিরণের তীব্রতা মাপিয়া থাকি। এই বন্দোবস্তে মিলিভোল্টমিটারের পাঠ অবতল দর্পণ হইতে তাপীয় উৎসের দূরত্ব নিরপেক্ষ হইবে। কারণ এই দূরত্ব দ্বিগুণ করিলে ব্যস্তানুপাতিক সূত্র অনুসারে অবতল দর্পণের উপর বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ হ্রাস পাইয়া এক-চতুর্থাংশে দাঁড়াইবে, কিন্তু একই সঙ্গে প্রতিবিম্বের আকারও এক-চতুর্থাংশ হইবে এবং ফলে প্রতিবিম্বে বিকিরণের তীব্রতা স্থির থাকিবে। এজন্য উৎসের উন্মেষ পথের (aperture of the source) ন্যূনতম ব্যাসার্ধ এমন হওয়া প্রয়োজন যাহাতে প্রতিবিম্বের আকার R-এর সম্মুখস্থ ছিদ্রপথের চেয়ে বড় হয়। দর্পণের ফোকাস দূরত্ব এবং D_1 ও D_2-র মধ্যে ছিদ্রপথের ব্যাসার্ধ জানিয়া উৎসের উন্মেষ পথের ন্যূনতম ব্যাসার্ধ হিসাব করা হইবে।

মিলিভোল্টমিটারে তাপ-তড়িচ্চালক-বলের পাঠ হইবে

$$V = a(T^b - T_0^b)$$

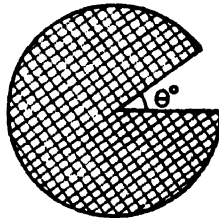
T-কেল্‌ভিন স্কেলে উৎসের (কৃষ্ণ বস্তুর) উষ্ণতা এবং T_0 একই স্কেলে কৃষ্ণ চাক্‌তি R-এর উষ্ণতা। ধ্রুবক b-এর মান 3·8 হইতে 4·2-এর মধ্যে থাকে ; এবং ধ্রুবক a-র মান স্টিফান ধ্রুবক σ, দর্পণের প্রতিফলন ক্ষমতা ও তাপযুগ্মের শোষণ ক্ষমতার উপর নির্ভর করে। সাধারণতঃ $T_0 \ll T$। প্রধানতঃ নিম্নলিখিত কারণগুলির জন্য ধ্রুবক b-এর মান 4 (স্টিফান সূত্র অনুসারে $b = 4$) হইতে কম অথবা বেশী হইয়া থাকে।

(a) তড়িচ্চালক বল সন্ধিদ্বয়ের উষ্ণতা-পার্থক্যের সমানুপাতিক নয়।

(b) তাপযুগ্মে ব্যবহৃত ধাতব পদার্থের ভিতর দিয়া তাপ পরিবহণের ফলে শীতলতর সন্ধিতে কিছু তাপ পরিবাহিত হয় এবং উহার উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়।

(c) বিক্ষিপ্ত প্রতিফলনের কারণেও বিকীর্ণ শক্তির তারতম্য ঘটে।

চতুর্থ ঘাতের সূত্র হইতে বিচ্যুতির কারণে পাইরোমিটারটিকে ক্রমাঙ্কিত (calibrate) করা প্রয়োজন হয়। এই জন্য একটি কৃষ্ণ বস্তুকে তাপীয় উৎস হিসাবে ব্যবহার করিয়া তাপযুগ্মের সাহায্যে সরাসরি উহার উষ্ণতা নির্ণয় করা হয় এবং একই সঙ্গে ভোল্টমিটারের পাঠ দেখা হয়। বিভিন্ন উষ্ণতায় কৃষ্ণ বস্তু ব্যবহার করিয়া ভোল্টমিটারটিকে $^\circ$K-এ ক্রমাঙ্কিত করা চলে। কিন্তু সেক্ষেত্রে পাইরোমিটারকে ক্রমাঙ্কন সীমার বাহিরে ব্যবহার করা চলিবে না। ক্রমাঙ্কন সীমার ঊর্ধ্বে পাইরোমিটারের সাহায্যে উষ্ণতা মাপিতে ঘূর্ণায়মান বৃত্ত-

চিত্র 12·31

কলার (rotating sector) সাহায্য লওয়া হয় (চিত্র 12·31)। ইহার সাহায্যে তাপীয় উৎস হইতে নিঃসৃত বিকিরণের অংশমাত্রকে পাইরোমিটারে

প্রবেশ করিতে দেওয়া হয় এবং বাকি অংশ বাধা পাইয়া ফিরিয়া যায়। বৃত্তকলা কেন্দ্রে θ° কোণ উৎপন্ন করিলে মোট বিকিরণের $\theta/360$ অংশকে কাজে লাগানো হয়। মনে করি, এই ব্যবস্থায় ভোল্টামিটারের পাঠ হইতে কৃষ্ণ বিকিরকের উষ্ণতা জানা গেল T_1—কিন্তু উহার প্রকৃত উষ্ণতা T। এক্ষেত্রে T ও T_1 এর মধ্যে সম্পর্ক হইবে

$$\frac{T_1^4}{T^4} = \frac{\theta}{360}, \text{ অথবা } T = T_1\left(\frac{360}{\theta}\right)^{\frac{1}{4}}$$

T_1-ক্রমাঙ্কন সীমার মধ্যে উষ্ণতা, কিন্তু T উহার চেয়ে অনেক বেশী। এই ব্যবস্থায় θ খুব ছোট করিয়া উষ্ণতা যতদূর ইচ্ছা মাপা যাইতে পারে। যেমন ধরা যাক, ক্রমাঙ্কনের উর্ধ্বসীমা $T_1 = 1673°K$ কিন্তু $\theta = 2°$ হইলে $T = 6128°K$।

তাপীয় উৎসটি কৃষ্ণ বস্তু না হইয়া কোন অ-কৃষ্ণ বস্তু হইলে উপরোক্ত পদ্ধতিতে আমরা বস্তুর প্রকৃত উষ্ণতা পাইব না। এইভাবে যে-উষ্ণতা পাওয়া যাইবে তাহা বস্তুর 'কৃষ্ণ বিকিরকের উষ্ণতা' (black body temperature)—প্রয়োজনীয় সংশোধনের পরে কেল্‌ভিন স্কেলে উষ্ণতা জানা সম্ভব।

আলোক পাইরোমিটার বা বর্ণালী পাইরোমিটার (Optical pyrometer or spectral pyrometer)—এই ধরনের পাইরোমিটারে নির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ-তে কৃষ্ণ বস্তুর বিকিরণের তীব্রতা ও একটি প্রমাণ আলোক উৎসের তীব্রতাকে তুলনা করিয়া কৃষ্ণ বস্তুর উষ্ণতা মাপা হয়। উষ্ণতা মাপিবার প্রয়োজনীয় সূত্রটি প্ল্যাঙ্কের শক্তি-বণ্টন-সূত্র হইতে পাওয়া যাইবে।

কৃষ্ণ বিকিরকের উষ্ণতা T হইলে উহার পৃষ্ঠতলের একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ ও $\lambda + d\lambda$-র মধ্যে নিঃসৃত বিকীর্ণ শক্তি

$$E_\lambda d\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5(e^{C_2/\lambda T} - 1)}\, d\lambda$$

অথবা
$$E_\lambda = \frac{C_1}{\lambda^5(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1)}$$

C_1 ও C_2 উভয়েই ধ্রুবক। পরীক্ষা হইতে দেখা যায়, $C_2 \simeq 1{\cdot}44$। লাল বর্ণের আলোকের ক্ষেত্রে $\lambda = 6850A°$, এই সঙ্গে কৃষ্ণ বিকিরকের উষ্ণতা

$T=4000^\circ K$ ধরা হইলে, $e^{C_2/\lambda T}\simeq 230$। এই অবস্থায় প্ল্যাঙ্ক-সূত্রকে লেখা যায়

$$E_\lambda = C_1\lambda^{-5}e^{-\frac{C_2}{\lambda T}}$$

লক্ষ্য করা যায় যে, ইহাই কৃষ্ণ বিকিরণে ভিনের সূত্র।

মনে করি, T_1 উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরকের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্যে $E_{\lambda B}=E_1$ এবং T_2 উষ্ণতার প্রমাণ-আলোক-উৎসের ক্ষেত্রে একই তরঙ্গদৈর্ঘ্যে $E_{\lambda S}=E_2$। সুতরাং ভিনের সূত্র হইতে,

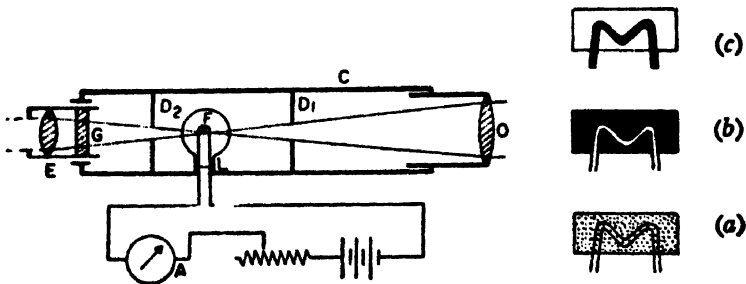
$$\frac{E_2}{E_1}=\exp\left[\frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right]$$

বিকিরণের তীব্রতা তুলনা করিতে নিম্নবর্ণিত যে-কোন একটি পদ্ধতি গ্রহণ করা যাইতে পারে।

1. প্রমাণ-আলোক-উৎসটিকে নিয়ন্ত্রণ করিয়া উহার দরুন আলোকের তীব্রতা তাপীয় উৎস হইতে আসা আলোকের তীব্রতার সমান করা হইবে। এই পদ্ধতিতে যে পাইরোমিটার কাজ ক'রে থাকে, তাহাকে 'disppearing filament type' পাইরোমিটার বলা হয়।

2. প্রমাণ-আলোক-উৎসটিকে অপরিবর্তিত রাখিয়া কেবলমাত্র তাপীয় উৎস হইতে আগত বিকিরণ নিয়ন্ত্রণ করিয়া উভয় ক্ষেত্রে বিকিরণের তীব্রতা সমান করা যাইতে পারে। এই ধরনের পাইরোমিটারকে 'polarising type' পাইরোমিটার বলে।

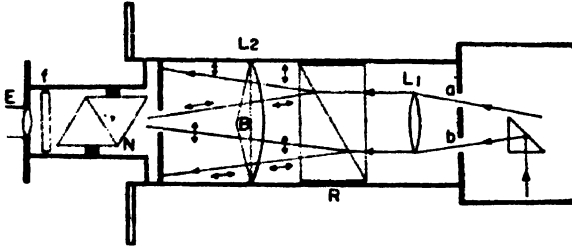
ইহাদের কার্যপ্রণালী পরবর্তী অংশে পৃথক্‌ভাবে আলোচনা করা হইল।

Disappearing filament type pyrometer—চিত্র 12·32-এ এই ধরনের পাইরোমিটারকে দেখানো হইয়াছে। সর্বপ্রথম মোর্স (Morse)

চিত্র 12·32

এই ধরনের পাইরোমিটার তৈয়ারী করেন এবং পরবর্তীকালে হলবর্ণ (Holborn) কার্লবাউম (Kurlbaum) প্রমুখের চেষ্টায় ইহার উন্নতি ঘটিয়াছে। এই পাইরোমিটারটি একটি দূরবীক্ষণ যন্ত্রের (telescope) অনুরূপ। কেবলমাত্র পরস্পরের সঙ্গে লম্বভাবে রাখা দুইটি তারের (cross-wire) পরিবর্তে প্রমাণ-আলোক-উৎসটিকে রাখা হইবে। এই আলোক-উৎসের পরিবাহী তারের উষ্ণতা বর্তনীতে প্রবাহমাত্রা নিয়ন্ত্রণ করিয়া ইচ্ছামতো পরিবর্তন করা চলে। এই উদ্দেশ্যে বহির্বর্তনীতে rheostat ব্যবহার করা হইবে।

তাপীয় উৎস হইতে আপতিত বিকিরণ অভিলক্ষ্য (objective) O-কর্তৃক আলোক-উৎস L-এর উপর কেন্দ্রীভূত হইবে; ফলে ঐ স্থানে তাপ-প্রতিবিম্বের সৃষ্টি হয়। এই জন্য লেন্স O-কে নল C-এর মধ্যে প্রয়োজনমতো উৎসের দিকে অথবা উহার বিপরীত দিকে ঠেলিয়া দিতে হয়। আলোক উৎস L-এর দুই দিকে দুইটি আলো-নিয়ন্ত্রক-ছিদ্র D_1, D_2 থাকে। অভিনেত্রের (eye-piece) সম্মুখে রাখা লাল কাঁচের (red filter glass) ভিতর দিয়া আলোক উৎসের দিকে দৃষ্টি দেওয়া হয়। ঐ সময়ে বর্তনীতে প্রবাহমাত্রা নিয়ন্ত্রণ করিয়া এমন করা হয় যাহাতে তাপ-প্রতিবিম্বের পটভূমিতে বাল্‌বের ফিলামেণ্ট বা তার কুণ্ডলী F সম্পূর্ণরূপে অদৃশ্য হয় (12·32a)। প্রবাহমাত্রা আরো বাড়াইলে তারটিকে উজ্জ্বল বোধ হইবে, পক্ষান্তরে প্রবাহমাত্রা হ্রাস করিলে তারটিকে কালো দেখাইবে—চিত্র (12·32b) ও (12·32c)। অভিনেত্রের সম্মুখস্থ লাল কাঁচের উপস্থিতির কারণে বিকিরণের তীব্রতার তুলনা কেবলমাত্র একটি নির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্যে (corresponding to red) সম্ভব হইল, বলা যায়। তাপযুগ্মের সাহায্যে উৎসের উষ্ণতা মাপিয়া এবং একই সঙ্গে বর্তনীতে প্রবাহমাত্রা জানিয়া অ্যাম্মিটারটিকে সরাসরি কেল্‌ভিন স্কেলে ক্রমাঙ্কিত করা যাইতে পারে। ক্রমাঙ্কন সীমার বাহিরে পাইরোমিটারকে ব্যবহার করিতে ঘূর্ণায়মান বৃত্তকলার সাহায্য লওয়া হইবে।

Polarising pyrometer—এই যন্ত্রে আলোর সমবর্তন বা polarisation ধর্মকে কাজে লাগাইয়া বিকিরণের তীব্রতাকে আলোক-উৎসের তীব্রতার সহিত তুলনা করা হয়। ভেনার (Wanner) এই যন্ত্রের উদ্ভাবক। এখানে একটি বিশেষ তরঙ্গদৈর্ঘ্যের বিকীর্ণ তাপ-তরঙ্গকে আলোক-উৎসের একই তরঙ্গদৈর্ঘ্যের সহিত তুলনা করা হইবে। চিত্র (12·33)-এ এই যন্ত্রের বিভিন্ন অংশ দেখানো হইয়াছে। উহার কার্যপদ্ধতি পরের পৃষ্ঠায় সংক্ষেপে আলোচনা করা হইল।

তাপীয় উৎস হইতে আগত বিকিরণ সরাসরি a-পথে মূল যন্ত্রে প্রবেশ করে। অন্যদিকে প্রমাণ-আলোক-উৎস হইতে আলোক রশ্মি 90°-প্রিজমের সাহায্যে b-পথে উহার মধ্যে প্রবেশ করিবে। অবর্ণ লেন্স সমবায় (achromatic lens combination) L_1-কে অতিক্রম করার পর এই দুই রশ্মি যন্ত্রের অক্ষের সমান্তরাল পথে অগ্রসর হইবে। এই জন্য L_1-কে ছিদ্রপথ a ও b হইতে উহার ফোকাস দূরত্বে স্থাপন করিতে হইবে। পরে সমবর্তন

চিত্র 12·33

প্রিজম (Rochon polarising prism) R-কে অতিক্রম করিবার পরে প্রত্যেকটি রশ্মি পরস্পরের সঙ্গে থাকা দুইটি লম্ব-তলে সমবর্তিত হইবে। আলো-নিয়ন্ত্রক-ছিদ্রের ভিতর দিয়া অগ্রসর হইয়া সমবর্তিত রশ্মি অবর্ণ লেন্স সমবায় L_2-র সঙ্গে লাগানো 'বাইপ্রিজম' (biprism) B-এর উপর আপতিত হয়। 'বাইপ্রিজম' B দুইটি রশ্মিকে এমনভাবে ঘুরাইয়া দেয় যাহাতে উৎসদ্বয়ের প্রতিবিম্ব একটি অন্যটির ঠিক পাশে গিয়া পড়ে। ছিদ্র-পথ a ও b উভয়েই গোলাকার বলিয়া উহাদের প্রতিবিম্ব গোলাকৃতির হইবে। কিন্তু বাইপ্রিজমের দরুন প্রত্যেকটি গোলাকার প্রতিবিম্ব হইতে দুইটি অর্ধ-বৃত্তাকার প্রতিবিম্বের সৃষ্টি হয়। এইভাবে সমবর্তিত রশ্মিগুলির জন্য মোটের উপর আটটি প্রতিবিম্বের সৃষ্টি হয়; কিন্তু উহাদের মধ্যে কেবলমাত্র দুইটি লইয়া পরীক্ষা করা হইবে এবং অন্যগুলিকে আটকাইয়া দেওয়া হয়। বিশ্লেষক-নিকল-প্রিজম N (analysing Nicol) সমন্বিত অভিনেত্র E-এর সাহায্যে প্রতিবিম্বগুলিকে পরীক্ষা করা হইয়া থাকে।

দুইটি রশ্মি সমতীব্রতা সম্পন্ন হইলে এবং ঐ সঙ্গে নিকলের সমবর্তন তল (plane of polarisation of the Nicol) সমবর্তিত রশ্মিদ্বয়ের সমবর্তন তলের প্রত্যেকটির সঙ্গে 45° কোন উৎপন্ন করিলে আলোক চাক্তির সর্বত্র দীপনমাত্রা সমান হইবে (uniform intensity of illumination)। চাক্তির ব্যাস বরাবর একটি রেখা ঐ আলোক চাক্তিটিকে সমান

দুইটি অংশে ভাগ করে। নিকলটিকে ঐ অবস্থা হইতে একদিকে ঘুরাইয়া দিলে দুইটি প্রতিবিম্বের মধ্যে একটির দীপনমাত্রা বৃদ্ধি পাইবে এবং অন্যটির দীপনমাত্রা হ্রাস পাইবে। নিকলটিকে অন্যদিকে ঘুরাইয়া দিলে বিপরীত ঘটনা লক্ষ্য করা যায়। সমবর্তিত রশ্মিদ্বয়ের তীব্রতা সমান না হইলে নিকলটিকে ঘুরাইয়া প্রতিবিম্ব-দুইটির দীপনমাত্রা সমান করা যাইবে। নিকলটিকে কতটা ঘুরানো হইল তাহা মাপিবার জন্য নির্দেশক সমন্বিত একটি অংশাঙ্কিত বৃত্তাকার চাক্তি (graduated circular disc) ব্যবহার করা হইবে।

মনে করি, T_1 উষ্ণতার তাপীয় উৎস (কৃষ্ণ বস্তু) হইতে আগত তল-সমবর্তিত plane polarised বিকীর্ণ রশ্মির তীব্রতা I_1। প্রমাণ আলোক উৎস হইতে আগত সমবর্তিত আলোক রশ্মি কৃষ্ণ বিকিরণের সহিত একই সঙ্গে নিকলের উপর আপতিত হইল। নিকলটিকে প্রমাণ অবস্থা (standard position) হইতে ঘুরাইয়া অর্ধ-বৃত্তাকার আলোক চাক্তিদ্বয়ের দীপনমাত্রা সমান করা হইবে। মনে করি, এজন্য নিকলটিকে ϕ_1 ঘুরাইবার প্রয়োজন হইল। অনুরূপভাবে T_2 উষ্ণতার তাপীয় উৎস হইতে I_2 তীব্রতা সম্পন্ন সমবর্তিত বিকিরণ ও প্রমাণ-আলোক-উৎস আগত সমবর্তিত আলোক রশ্মির প্রতিবিম্বদ্বয়ের দীপনমাত্রা সমান করিতে নিকলকে ϕ_2 ঘোরানো প্রয়োজন হয়। আলোক বিজ্ঞানের আলোচনা হইতে দেখা যায়

$$I_2/I_1 = \frac{\tan^2\phi_2}{\tan^2\phi_1}$$

অতএব ভিনের সূত্র অনুযায়ী

$$\ln.\frac{I_2}{I_1} = \ln.\frac{E_2}{E_1} = \frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \ln\frac{\tan^2\phi_2}{\tan^2\phi_1}$$

$$\therefore \quad 2(\ln.\tan\phi_2 - \ln.\tan\phi_1) = \frac{C_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

উপরের সমীকরণটি হইতে বলা যায় যে, ϕ ও T-এর মধ্যে সম্পর্ক হইবে

$$\ln.\tan\phi = a + \frac{b}{T}$$

a, ও b উভয়েই ধ্রুবক। তাপযুগ্মের সাহায্যে দুইটি ভিন্ন তাপীয় উৎসের (কৃষ্ণ বস্তু) উষ্ণতা মাপিয়া এবং ঐ সঙ্গে ϕ-এর মান নিরূপণ করিয়া ধ্রুবক a ও b-এর মান হিসাব করা চলে। অন্য যে-কোন ক্ষেত্রে ϕ জানিলে T জানিতে পারিব। অন্য উপায়ে, দুইটি ভিন্ন ক্ষেত্রে T ও ϕ জানিয়া যন্ত্রটিকে ক্রমাঙ্কিত করা যায়।

প্রশ্নমালা

1. উষ্ণতাজাত বিকিরণ বলিতে কি বুঝ? বিকিরণের তীব্রতা মাপিবার জন্য যে যন্ত্রগুলিকে ব্যবহার করা হয় তাহাদের বর্ণনা দাও এবং পৃথক্‌ভাবে ইহাদের প্রত্যেকটির গুণাগুণ বিচার কর।

2. প্রিভোস্ট-এর বিনিময় মতবাদ ব্যাখ্যা কর। বিকীর্ণ শক্তি কোন বস্তুর উপর আপতিত হইবার পরে কিভাবে ব্যয়িত হয়? কৃষ্ণ বস্তুর সংজ্ঞা দাও। বাস্তবে আদর্শ কৃষ্ণ বস্তু কি-ভাবে পাওয়া সম্ভব?

3. পৃষ্ঠ-উৎসের নিঃসরণ ক্ষমতার সংজ্ঞা দাও। একটি পৃষ্ঠ-বিকিরকের একক ক্ষেত্র হইতে প্রতি সেকেণ্ডে উহার সম্মুখভাগে মোট যে-বিকিরণ নির্গত হয়, তাহা হিসাব কর।

4. দিক্-নির্দিষ্ট বিকিরণের জন্য প্রমাণ কর যে,

$$u = \frac{I}{c}$$

u—একক আয়তনে মোট বিকীর্ণ শক্তি, I—বিকিরণের তীব্রতা এবং c—শূন্যে তড়িচ্চুম্বকীয় তরঙ্গের গতিবেগ। বিক্ষিপ্ত বিকিরণের জন্য এই সিদ্ধান্ত প্রযোজ্য কি?

একটি পৃষ্ঠ-বিকিরক হইতে নির্গত বিকিরণের জন্য আবদ্ধ স্থানে শক্তির ঘনত্ব হিসাব কর।

পৃথিবী পৃষ্ঠে আপতিত সৌর বিকিরণের তীব্রতা ·14 watt/cm², উহার জন্য ভূপৃষ্ঠে কি পরিমাণ চাপ সৃষ্টি হইবে?

5. সমান্তরাল এক গুচ্ছ বিকীর্ণ রশ্মির জন্য আপতিত তলে যে-চাপ সৃষ্টি হয় তাহা হিসাব কর। সূর্য হইতে ভূপৃষ্ঠের প্রতি বর্গ সে.মি-এ প্রতি মিনিটে 1·94 cal শক্তি আপতিত হইলে কত অ্যাট্‌মসৃফিয়ার চাপ সৃষ্টি হইবে হিসাব কর।

[শূন্যস্থানে তড়িচ্চুম্বকীয় তরঙ্গের গতিবেগ—$c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec]

6. আবদ্ধ বিকিরণে আপেক্ষিক তীব্রতা বা পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্যের সংজ্ঞা দাও এবং ইহার তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর। প্রমাণ কর যে, আবদ্ধ বিকিরণে আপেক্ষিক তীব্রতা K এবং উহার একক আয়তনে শক্তি u-এর মধ্যে সম্পর্ক,

$$u = \frac{4\pi K}{c}$$

দেখাও যে, বিক্ষিপ্ত বিকিরণের চাপ $P = u/3$

7. তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে প্রমাণ কর যে, বদ্ধস্থানে বিকিরণ পাত্রের গায়ে চাপ সৃষ্টি করে এবং ঐ চাপ,

$$P = \frac{4\pi K}{3c}$$

8. লারমারের সূত্রটি বিবৃত কর এবং ইহার প্রমাণ দাও।

9. বদ্ধ স্থানে বিকিরণকে সাম্য বিকিরণ বলিবার সপক্ষে যুক্তি কি? সাম্য বিকিরণের বৈশিষ্ট্যগুলির উল্লেখ কর।

প্রমাণ কর যে, বিক্ষিপ্ত সাম্য বিকিরণে পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য একই উষ্ণতায় কৃষ্ণ বিকিরকের নিঃসরণ ক্ষমতার সমান।

10. প্রমাণ কর যে, আবদ্ধ স্থানে বিকিরণ কেবলমাত্র দেওয়ালের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে—দেওয়ালের প্রকৃতি এবং উহার অভ্যন্তরস্থ অন্য কোন বস্তুর উপস্থিতির উপর নয়।

বদ্ধস্থানে যুগপৎ শোষণ ও বিকিরণের ফলে কোন বস্তুর সাম্যাবস্থায় থাকিবার সর্তটি প্রমাণ কর।

11. কির্চ্চফ সূত্রকে বিবৃত কর এবং ইহার প্রমাণ দাও। কির্চ্চফ সূত্রের সাহায্যে কিভাবে সৌর বর্ণালীতে D-রেখার উপস্থিতি ব্যাখ্যা করিবে?

ফেরী ও ভিন্ পরিকল্পিত কৃষ্ণ বিকিরকের বর্ণনা দাও।

12. কির্চ্চফ সূত্রকে প্রমাণ কর। এই সূত্রের যথার্থতা কিভাবে প্রমাণিত হইয়াছে তাহা আলোচনা কর।

13. কৃষ্ণ বস্তু বলিতে কি বুঝ? ফেরী ও ভিনের কৃষ্ণ বস্তু বর্ণনা কর।

কৃষ্ণ বিকিরণের বৈশিষ্ট্যগুলি উল্লেখ কর এবং এবং আদর্শ গ্যাসের সহিত উহার তুলনা কর। সৌর ধ্রুবকের অর্থ কি? সৌর ধ্রুবকের সাহায্যে কিভাবে সূর্যের উষ্ণতা স্থির করা যায়?

14. কৃষ্ণ বিকিরণ সংক্রান্ত স্টিফান-সূত্রকে বিবৃত কর। তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে এই সূত্রটিকে প্রমাণ কর। পরীক্ষাগারে স্টিফান-সূত্রের যথার্থতা কিভাবে প্রমাণিত হইয়াছে সবিস্তারে তাহার বর্ণনা দাও।

15. কৃষ্ণ বিকিরণ বলিতে কি বুঝ? স্টিফান-বোলৎজ্‌মানের সূত্রটি বিবৃত কর এবং উহার প্রমাণ দাও। স্টিফানের ধ্রুবক নির্ণয় করিতে যে পরীক্ষা করা হইয়াছে, তাহা বর্ণনা কর।

16. 300°C উষ্ণতায় একটি কৃষ্ণ বস্তুকে বায়ু-শূন্য পাত্রে রাখিয়া পাত্রটিকে বরফে সম্পূর্ণ আবৃত করা হইল। এই অবস্থায় কৃষ্ণ বস্তুটির উষ্ণতা প্রতি সেকেণ্ডে 35°C হ্রাস পাইতে দেখা যায়। বস্তুটির ভর, আপেক্ষিক তাপ এবং উহার পৃষ্ঠ-তলের ক্ষেত্রফল যথাক্রমে 23 gm, ·10 cal./gm. ও 8 cm^2। স্টিফানের ধ্রুবক হিসাব কর।

17. 527°C ও 227°C উষ্ণতার দুইটি তাপীয় উৎস হইতে যথাক্রমে 100 cm ও 325 cm. দূরত্বে বিকিরণের তীব্রতা তুলনা কর।

18. নিম্নলিখিত উপাত্ত হইতে সৌর উষ্ণতা হিসাব কর—

সূর্যের ব্যাসার্ধ $= 4{\cdot}4 \times 10^5$ miles.

সূর্য-পৃথিবী দূরত্ব $= 9{\cdot}2 \times 10^7$ miles

সৌর ধ্রুবক $= {\cdot}14$ watt/cm^2

স্টিফানের ধ্রুবক $= 5{\cdot}7 \times 10^{-5}$ ergs/cm^2/sec/°K

19. কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টন সম্পর্কে ভিনের সূত্রটিকে লেখ। তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে এই সূত্রটিকে প্রমাণ কর। অতিক্রান্তি সূত্রের তাৎপর্য ব্যাখ্যা কর।

20. একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কৃষ্ণ বিকিরণে বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকীর্ণ শক্তি জানা আছে। অন্য যে-কোন উষ্ণতায় শক্তি-বণ্টন কিভাবে জানিতে পারিবে সে সম্পর্কে বিশদভাবে আলোচনা কর। এজন্য প্রয়োজনীয় সিদ্ধান্তগুলিকে প্রমাণ করিয়া লও।

21. কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টন সম্পর্কে ভিনের সাধারণ সূত্রটিকে লেখ। কিভাবে সূত্রটির প্রয়োগভিত্তিক রূপ দেওয়া সম্ভব হইয়াছে, সে সম্পর্কে আলোচনা কর। পরীক্ষার নিরিখে এই সূত্রের যাথার্থ্য আলোচনা কর।

22. একটি লৌহখণ্ডকে উত্তপ্ত করিলে প্রথমে উহা রক্তিমবর্ণ ধারণ করে এবং পরে উহা সাদা হইয়া যায়। ইহার কারণ ব্যাখ্যা কর। যে সূত্রের সাহায্যে এই ঘটনাটিকে ব্যাখ্যা করিবে তাহা প্রমাণ কর।

সৌর বিকিরণে 4700A° তরঙ্গদৈর্ঘ্যে সবচেয়ে বেশী পরিমাণে শক্তি সঞ্চিত থাকে। সূর্যের উষ্ণতা স্থির কর।

23. কৃষ্ণ বিকিরণ সংক্রান্ত র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্রটিকে প্রমাণ কর এবং ইহার আলোচনা কর।

24. আবদ্ধ বিকিরণের একক আয়তনে কম্পাঙ্ক ν ও $\nu+d\nu$-এর মধ্যে কতগুলি নিরপেক্ষ ভূষকে তরঙ্গ সম্ভব, তাহা গণনা কর। র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্রটিকে প্রমাণ কর।

25. কণাবাদের সাহায্যে প্ল্যাঙ্ক কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টন সংক্রান্ত যে সূত্রটি প্রমাণ করেন সে সম্পর্কে বিশদ আলোচনা কর। প্ল্যাঙ্কের সূত্র হইতে স্টিফান-ধ্রুবকের মান নির্ণয় কর।

26. কৃষ্ণ বিকিরণ সম্পর্কে প্ল্যাঙ্কের সূত্রটিকে প্রমাণ কর। দেখাও যে, দুইটি প্রান্তিক সীমায় ($\lambda\to 0$ ও $\lambda\to\infty$) প্ল্যাঙ্কের সূত্র হইতে ভিন ও র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্রে উপনীত হওয়া সম্ভব।

27. নিম্নলিখিত প্রশ্নগুলি সম্পর্কে সংক্ষেপে মতামত দাও। বক্তব্যের সপক্ষে যুক্তি দাও—কোন প্রমাণ দেওয়ার প্রয়োজন নাই।

(*a*) কোন বস্তুর উষ্ণতা খুব বেশী হইলে উহা হইতে কৃষ্ণ বিকিরণ বাহির হয়। সূর্যের উষ্ণতা খুব বেশী এবং এই কারণে সৌর বিকিরণ অবশ্যই কৃষ্ণ বিকিরণ। এই বক্তব্যটি সমর্থন কর কি?

(*b*) একটি ভূষা কালি মাখানো চাক্‌তিকে একটি অন্ধকার ঘরে রাখিয়া উত্তপ্ত করিলে উহাকে অন্য যে-কোন বস্তুর চেয়ে উজ্জ্বল দেখায়। বক্তব্যটি সঠিক মনে কর কি?

(*c*) আয়োডিন বাষ্পের (iodine vapour) উপর সাদা আলো পড়িলে শোষণ-পাটি-বর্ণালীর সৃষ্টি হয়। এক্ষেত্রে কির্শ্চফের সিদ্ধান্ত গ্রহণ যোগ্য কি?

(*d*) কৃষ্ণ বিকিরণে আদর্শ গ্যাসের ধর্ম বর্তমান। অতএব স্থির উষ্ণতায় বিকিরণের চাপ উহার আয়তনের ব্যস্তানুপাতিক। বক্তব্যটি সমর্থন কর কি?

(*e*) কৃষ্ণ বিকিরণে প্রায় 1A° তরঙ্গদৈর্ঘ্যে তীব্রতা সবচেয়ে বেশী লক্ষ্য করা গেল। বিকিরণের উষ্ণতা $\sim 10^{7}\,^\circ$K ধরিলে বিশেষ ভুল হইবে মনে কর কি?

(*f*) বৃত বিশোষণ গুণ সম্পন্ন (selective absorption) রঙীন বস্তু হইতে বিকিরণ নিঃসৃত না হইলে $e_{\lambda/a}a_\lambda=0$, পক্ষান্তরে ভাস্বর গ্যাস বিকিরণ শোষণ না করিলে $e_{\lambda/a}a_\lambda=\infty$,—ইহাকে কির্শ্চফ সূত্রের বিচ্যুতি বলা যুক্তিযুক্ত হইবে কি?

(*g*) পরীক্ষায় দেখা যায় যে, কৃষ্ণ বিকিরণে $\lambda\to 0$ ও $\lambda\to\infty$ এই দুই অবস্থায় $u_\lambda\to 0$। সনাতন পদার্থবিদ্যায় ইহা ব্যাখ্যা করা সম্ভব কি?

(*h*) ভিনের সূত্র ও র‍্যালে-জিন্‌সের সূত্র পরস্পরের পরিপূরক। এই বক্তব্যটি সমর্থনযোগ্য মনে কর কি ?

28. বিকিরণ পাইরোমিতির বিভিন্ন পদ্ধতি সংক্ষেপে আলোচনা কর।

29. মোট বিকিরণ পাইরোমিটারের কার্যপদ্ধতি বিস্তৃতভাবে আলোচনা কর।

30. সমবর্তিত পাইরোমিটারের গঠন এবং ইহার সাহায্যে উষ্ণতা মাপিবার পদ্ধতি সবিস্তারে বুঝাইয়া দাও। Disappearing filament pyrometer ও polarising pyrometer-এর তুলনা কর।

ত্রয়োদশ পরিচ্ছেদ

কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ
(Specific heat of Solids)

13·1. ডুলং-পেটিটের সূত্র (Dulong and Petit's law) :

ডুলং ও পেটিট্ বিভিন্ন কঠিন মৌলের আপেক্ষিক তাপ নির্ণয় করিয়া একটি গুরুত্বপূর্ণ সিদ্ধান্তে উপনীত হন। তাহাদের সিদ্ধান্তটি ডুলং-পেটিটের সূত্র হিসাবে অভিহিত হইয়া থাকে। এই সূত্রটিকে আমরা নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করিয়া থাকি।

'কঠিন মৌলের পারমাণবিক গুরুত্ব (atomic weight) ও আপেক্ষিক তাপের গুণফল একটি ধ্রুবক রাশি। এই গুণফলটিকে পারমাণবিক তাপ (atomic heat) বলা হয়। মোটামুটিভাবে প্রত্যেকটি কঠিন মৌলের পারমাণবিক তাপ হয় 6·4 ক্যালরি।'

শক্তির সমবণ্টন নীতি হইতে (principle of equipartition of energy) ডুলং-পেটিট্ সূত্রকে সহজেই ব্যাখ্যা করা যাইতে পারে। কঠিন পদার্থের পরমাণুগুলি সরল দোলকের ন্যায় ক্রমাগত একটি স্থির বিন্দুর উভয় পার্শ্বে আন্দোলিত হইতে থাকে। ত্রিমাত্রিক ক্ষেত্রে একটি নির্দিষ্ট রেখার পরিবর্তে ইহারা যে-কোন দিকে আন্দোলিত হইতে পারে। কার্যতঃ পরমাণুগুলির প্রত্যেকটিকে এক একটি ত্রিমাত্রিক দোলক চিন্তা করা যায় এবং ঐ কারণে উহাদের প্রত্যেকের দশামাত্রা ছয়।

নির্দিষ্ট রেখায় আন্দোলিত সরল দোলকের জন্য

$$E_{osc} = \frac{1}{2}\mu x^2 + \frac{p_x^2}{2m}$$

যান্ত্রিক তন্ত্রের মোট শক্তিতে যতগুলি নিরপেক্ষ বর্গ রাশি (number of independent squared terms) থাকে সেই সংখ্যাকে তন্ত্রের স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বলা হয়। এই সংজ্ঞানুসারে সরল রৈখিক দোলকের স্বাতন্ত্র্যমাত্রা হইবে দুই এবং ত্রিমাত্রিক দোলকের স্বাতন্ত্র্যমাত্রা হইবে ছয়।

শক্তির সম-বণ্টন নীতি অনুসারে পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেকটি স্বাতন্ত্র্য মাত্রাতে শক্তির পরিমাণ $\frac{1}{2}kT$ [k = বোল্‌ৎজ্‌মানের ধ্রুবক ও T পরম স্কেলে উষ্ণতা]। এই কারণে এক গ্রাম-পরমাণুতে (gram-atom) N-সংখ্যক পরমাণুর (N = অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা) মোট শক্তি

$$U = 6 \times (\tfrac{1}{2}kT) \times N = 3NkT \quad \cdots \quad (13{\cdot}1a)$$

এক গ্রাম-অণুর তাপগ্রাহিতা বা পারমাণবিক আপেক্ষিক তাপ হইবে

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 3Nk = 3R \quad \cdots \quad (13{\cdot}1b)$$

R-এর মান 1·985 ক্যালরি ধরিলে পারমাণবিক তাপ $C_v = 5{\cdot}955$ ক্যালরি। মোটামুটিভাবে ইহা ডুলং-পেটিটের পরীক্ষার সিদ্ধান্তের সঙ্গে সঙ্গতিপূর্ণ। এই সামান্য পার্থক্য পরীক্ষার ত্রুটি বলিয়া ধরা যাইতে পারে।

ডুলং ও পেটিটের এই সিদ্ধান্ত অধিকাংশ কঠিন মৌলের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র স্বাভাবিক উষ্ণতায় প্রযোজ্য। কিন্তু বেরিলিয়াম (Be), বোরন (B), কার্বন (C), ও সিলিকন (Si) ইত্যাদি উচ্চ গলনাঙ্কের কঠিন মৌলের ক্ষেত্রে স্বাভাবিক উষ্ণতাতেও পারমাণবিক তাপ নির্দিষ্ট মানের অনেক কম। পরবর্তীকালে ডেওয়ার, কেমারলিং ওনাস প্রমুখের প্রচেষ্টায় অতি শীতলীকরণ সম্ভব হওয়ার পর নের্নস্ট (Nernst)-এর পরীক্ষাতে দেখা গিয়াছে যে, পরম শূন্যের কাছে সকল ক্ষেত্রেই পারমাণবিক তাপ 6 ক্যালরি হইতে অনেকটাই কম হইবে। পরের পৃষ্ঠায় দেওয়া সারণীটিতে 273°K ও 50°K উষ্ণতাতে কয়েকটি ক্ষেত্রে পারমাণবিক তাপের হিসাব দেওয়া হইয়াছে। উল্লেখ করা যায় যে, পরীক্ষাতে স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ নির্ণয় করা হইয়া থাকে। কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে C_p ও C_v-র পার্থক্য খুবই কম, উষ্ণতা খুব কম হইলে $C_p = C_v$। অন্য সময়ে সমীকরণ (9·8)-এর সাহায্যে C_p হইতে C_v হিসাব করা যাইতে পারে।

সারণী 13·1 : বিভিন্ন কঠিন মৌলের পারমাণবিক তাপ

মৌল	পারমাণবিক গুরুত্ব	$(C_p)_{T=278°K}$	$(C_p)_{T=50°K}$
Ag	107·9	6·02	2·70
Ca	40	6·18	2·74
Cu	63·5	5·78	1·44
Hg	200	6·69	4·99
Pb	207·1	6·30	5·17
C	12	1·20	0·00
Si	28	4·52	0·46

উপরের তালিকার দিকে দৃষ্টি দিলে লক্ষ্য করা যায় যে, উষ্ণতা হ্রাস পাইলে কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ হ্রাস পায়। রৌপ্যের (Ag) জন্য পারমাণবিক তাপ 2°K উষ্ণতায় $6·2 \times 10^{-4}$ ক্যালরি, কিন্তু 205°K উষ্ণতায় ইহা প্রায় 5·6 ক্যালরি। উষ্ণতা যথেষ্ট বৃদ্ধি পাইলে কার্বন, সিলিকনের পারমানবিক তাপ প্রায় 6 ক্যালরিতে পৌঁছায়—কার্বনের ক্ষেত্রে এই উষ্ণতা প্রায় 1153°K। সনাতন পদার্থবিদ্যার কাঠামোতে উষ্ণতা পরিবর্তনে আপেক্ষিক তাপের এই পরিবর্তনকে ব্যাখ্যা করা যায় না।

13·2. আইনস্টাইনের সমীকরণ (Einstein's Equation) :

আইনস্টাইন সর্বপ্রথম প্ল্যাঙ্কের কোয়াণ্টাম মতবাদের সাহায্যে উষ্ণতা পরিবর্তনের সঙ্গে কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপের পরিবর্তনকে ব্যাখ্যা করিতে সচেষ্ট হন। এই ব্যাপারে আইনস্টাইনের মূল সিদ্ধান্তটি হইতেছে এই যে, T উষ্ণতায় দোলকের শক্তি kT হইতে পারে না—ইহার পরিবর্তে প্ল্যাঙ্কের সমীকরণ অনুযায়ী ν কম্পাঙ্কের দোলকের গড় শক্তি হইতেছে,

$$\overline{E}_\nu = \frac{h\nu}{e^{h\nu/KT} - 1} \qquad \cdots \qquad (13·2a)$$

এক্ষেত্রে আইনস্টাইন অনুমান করেন যে, কোন একটি কঠিন পদার্থের পরমাণুগুলির প্রত্যেকে একই কম্পাঙ্কে আন্দোলিত হইতে থাকে (monochromatic vibration) ; কিন্তু বিভিন্ন কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে এই কম্পাঙ্ক বিভিন্ন হইবে। এক গ্রাম-পরমাণুর মোট শক্তি

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \cdots \quad (13{\cdot}2b)$$

এবং
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk \cdot \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

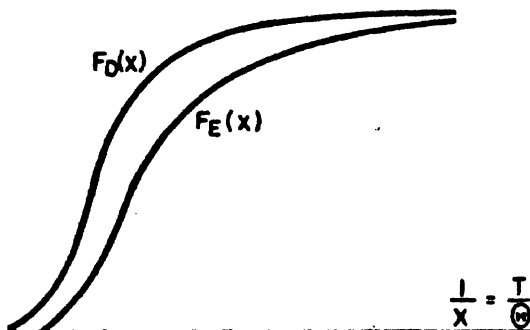
$$= 3Rx^2 \cdot \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$= 3RF_E(x) \quad \cdots \quad (13{\cdot}3)$$

উপরের সমীকরণে $h\nu/kT = x$ লেখা হইয়াছে। আইনস্টাইনের অপেক্ষক $F_E(x)$ হইতেছে

$$F_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

আইনস্টাইনের এই সমীকরণ উষ্ণতা-পরিবর্তনে আপেক্ষিক তাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে। এই সমীকরণ হইতে দেখা যায় $T \gg h\nu/k$ হইলে $x \ll 1$ এবং $F_E(x) \simeq 1$ এবং এই সময়ে $C_v \simeq 3R$। পক্ষান্তরে $T \to 0$ অথবা $x \to \infty$ অবস্থায় $C_v \to 0$। এই সিদ্ধান্ত মোটামুটিভাবে পরীক্ষার সঙ্গে সঙ্গতিপূর্ণ। আইনস্টাইনের সিদ্ধান্ত হইতেছে কোন একটি বিশেষ কঠিন মৌলের ক্ষেত্রে ν একটি ধ্রুবক রাশি। সেই কারণে $h\nu/k = \Theta_E$ (ধ্রুবক), এবং $x = \Theta_E/T$। পরীক্ষার সাহায্যে কোন একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় C_v জানিলে, $C_v = 3RF_E(\Theta_E/T)$ সমীকরণ হইতে Θ_E নির্ণয় করা সম্ভব হয়। Θ_E জানিলে আইনস্টাইনের সমীকরণের সাহায্যে অন্য যে-কোন উষ্ণতায় পারমাণবিক তাপ হিসাব করা যায়। উষ্ণতা পরিবর্তনে পারমাণবিক তাপের এই পরিবর্তন চিত্র (13·1)-এ $F_E(x)$ লেখ সাহায্যে নির্দেশ করা হইয়াছে। খুব বেশী উষ্ণতায় C_v-র তত্ত্বীয় ও পরীক্ষার মানে পার্থক্য খুবই সামান্য। কিন্তু উষ্ণতা যখন খুবই কম (পরম শূন্যের কাছে) তখন দুইয়ের মধ্যে যথেষ্ট পার্থক্য লক্ষ্য করা যায়। Ag-এর ক্ষেত্রে আইনস্টাইনের সমীকরণের সাহায্যে $14°K$ উষ্ণতায় C_v হিসাব করিয়া দেখা

যায় যে, উহা পরীক্ষালব্ধ মানের ·0356 গুণ। উষ্ণতা আরও কম হইলে এই পার্থক্য আরও বেশী হইবে।

চিত্র 13·1

আইনস্টাইনের সমীকরণের মূল ত্রুটি হইতেছে এই যে, পরমাণুগুলির প্রত্যেকের জন্য একই কম্পাঙ্ক ধরা হইয়াছে। বাস্তবিকপক্ষে পরমাণুগুলির কম্পাঙ্ক অন্যান্য পরমাণুর উপস্থিতিতে বিভিন্নভাবে নিয়ন্ত্রিত হইয়া থাকে। সুতরাং প্রত্যেকটি পরমাণুর জন্য একই কম্পাঙ্ক স্থির করা যুক্তিযুক্ত নয়। এই পদ্ধতির আর একটি ত্রুটি হইতেছে পরীক্ষা হইতে Θ_E স্থির করিবার পর উহাকে যাচাই করিবার অন্য কোন উপায় নাই। তবুও একথা উল্লেখ করিব যে, কোয়াণ্টাম মতবাদের দিকে আইনস্টাইনের পদক্ষেপ একটি সঠিক ও যুগান্তকারী ঘটনা। পরবর্তী কালে ডিবাই প্রয়োজনীয় সংশোধনের পর কোয়াণ্টাম মতবাদের সাহায্যে আপেক্ষিক তাপের ব্যাখ্যা দেন।

13·3. কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ সম্পর্কে ডিবাইয়ের সমীকরণ (Debye's Equation for the Specific heat of Solids):

প্রায় একই সময়ে ডিবাই (Debye) এবং বর্ন (Max Born) ও ক্যারম্যান (Karman) আইনস্টাইনের সমীকরণের ত্রুটি দূর করিতে সচেষ্ট হন। তাহাদের সিদ্ধান্ত হইল প্রত্যেক পরমাণুকে একই কম্পাঙ্কের দোলক চিন্তা না করিয়া উহাদের জন্য সকল কম্পাঙ্কের একটি নিরবচ্ছিন্ন বর্ণালী (continuous frequency spectrum) নির্দেশ করা যুক্তিযুক্ত হইবে। কিন্তু আইনস্টাইন যে এক্ষেত্রে সনাতন পদার্থবিদ্যার বাহিরে আসিয়া কোয়াণ্টাম মতবাদের আশ্রয় লইয়াছেন, সে সম্পর্কে ইহারাও একমত।

এই সিদ্ধান্ত অনুয়ায়ী এক গ্রাম-পরমাণুতে ν ও $\nu+d\nu$ কম্পাঙ্কের মধ্যে $f(\nu)d\nu$ সংখ্যক পৃথক্ ভূষকে কম্পন (independent modes of vibration) হইলে পরমাণুগুলির মোট শক্তি হইবে

$$U=\int\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\,f(\nu)d\nu \qquad \cdots \qquad (13{\cdot}4)$$

সমাকলের অবম-সীমা শূন্য (zero) ; কিন্তু এক্ষেত্রে ঊর্ধ্ব-সীমা অসীম (infinity) হইতে পারে না। এক গ্রাম-পরমাণু ভরে N সংখ্যক পরমাণু বর্তমান, উহাদের প্রত্যেকের স্বাতন্ত্র্য মাত্রা তিন। এজন্য মোট স্বাতন্ত্র্য মাত্রা হইবে 3N। সেই কারণে অবম ও ঊর্ধ্ব সীমার মধ্যে

$$\int f(\nu)d\nu=3N \qquad \cdots \qquad (13{\cdot}5)$$

ইহার অর্থ দাঁড়ায় এই যে, ν-এর ঊর্ধ্ব-সীমা অসীম হওয়ার পরিবর্তে কোন একটি নির্দিষ্ট সসীম (finite) মান ν_m হইবে। ν_m-এর মান বিভিন্ন কঠিন পদার্থের জন্য বিভিন্ন। অপেক্ষক $f(\nu)$-কে জানিলে সমীকরণ (13·5) হইতে ν_m স্থির করা সম্ভব হইবে।

পরমাণুগুলির প্রত্যেকে একই ভাবে কম্পনরত অবস্থায় থাকিতে পারে না। কঠিন পদার্থের স্থিতিস্থাপকতা ধর্মের জন্য একটি পরমাণুর কম্পন শুরু হওয়ার পরে পার্শ্ববর্তী পরমাণুর কম্পন শুরু হয়। কেবলমাত্র উহাদের কম্পন-দশার মধ্যেই যা কিছু পার্থক্য বর্তমান। পরমাণুগুলির একত্র কম্পনে নিরবচ্ছিন্ন কঠিন পদার্থে স্থিতিস্থাপকতা-জনিত তরঙ্গের সৃষ্টি হয়। পূর্বে (12·33 অনুচ্ছেদে) কঠিন পদার্থের একক আয়তনে কম্পাঙ্ক ν ও $\nu+d\nu$-এর মধ্যে বিভিন্ন ভূষকে তরঙ্গ সংখ্যা স্থির করা হইয়াছে। কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে একই সঙ্গে দুইটি তির্যক্ তরঙ্গ ও একটি অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গের সৃষ্টি হইবে। অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গের ক্ষেত্রে ν ও $\nu+d\nu$ কম্পাঙ্কের মধ্যে একক আয়তনে ভূষক্ সংখ্যা হইবে $4\pi\nu^2d\nu/c_l^3$। তির্যক্ তরঙ্গের ক্ষেত্রে এই সংখ্যা হইবে $8\pi\nu^2d\nu/c_t^3$। c_l ও c_t যথাক্রমে কঠিন পদার্থে অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গ ও তির্যক্ তরঙ্গের গতিবেগ এবং

$$c_l=\sqrt{(B+\tfrac{4}{3}n)/\rho} \quad \text{এবং} \quad c_t=\sqrt{n/\rho}$$

ρ পদার্থের ঘনত্ব ; B ও n যথাক্রমে আয়তন-বিকৃতি-গুণাংক (bulk modulus) ও কৃন্তন-গুণাংক (modulus of rigidity)। এই দুই প্রকারের

তরঙ্গের জন্য একত্রে V আয়তনে [V এক গ্রাম-পরমাণুর আয়তন] মোট ভূষক্ সংখ্যা হইবে

$$f(\nu)d\nu = 4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\nu^2 d\nu \quad \cdots \quad (13·6)$$

সমীকরণ (13·6) হইতে $f(\nu)d\nu$-এর হিসাব পাওয়ার পর সমীকরণ (13·5)-এ ফিরিয়া যাওয়া যাক। এই দুইটি সমীকরণকে একত্র করিলে

$$4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\int_0^{\nu_m}\nu^2 d\nu = 3N$$

অথবা $$\nu_m^3 = \frac{9N}{4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)} \quad \cdots \quad (13·7)$$

দেখা যাইতেছে যে, কঠিন পদার্থে পরমাণুগুলির কম্পনের জন্য যে নিরবচ্ছিন্ন spectrum কল্পনা করা হয় তাহাতে কম্পাঙ্কের ঊর্ধ্বসীমা বিভিন্ন কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে বিভিন্ন হইবে। স্থিতিস্থাপকতা উপাত্ত (elastic data) হইতে ν_m হিসাব করিতে পারি।

সমীকরণ (13·4)-এর সাহায্যে মোট শক্তি হিসাব করিলে

$$U = 4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\int_0^{\nu_m}\frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu$$

$$= \frac{9Nh}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT}-1}d\nu \quad \cdots \quad (13·8)$$

স্থির আয়তনে এক গ্রাম-পরমাণুর তাপগ্রাহিতা বা পারমাণবিক তাপ

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{9Nh}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\frac{\nu^3\cdot\frac{h\nu}{kT^2}\cdot e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}d\nu$$

$$= \frac{9Nk}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\frac{h^2\nu^4}{k^2T^2}\cdot\frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}d\nu \quad \cdots \quad (13·9)$$

$\frac{h\nu}{kT}=\xi$ এবং $\frac{h\nu_m}{kT}=\xi_m=x$ লিখিলে এই সমীকরণটি দাঁড়ায়

$$C_v = \frac{9Nk}{x^3}\int_0^x \xi^4\frac{e^\xi}{(e^\xi-1)^2}d\xi \quad \cdots \quad (13·10)$$

$$= \frac{9R}{x^3}\left\{\left[\frac{-\xi^4}{e^\xi-1}\right]_0^x + 4\int_0^x\frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi-1}\right\}$$

$$=3R\left[\frac{12}{x^3}\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi-1}-\frac{3x}{e^x-1}\right] \quad \cdots \quad (13{\cdot}11)$$

বন্ধনীর মধ্যে পদটি কেবলমাত্র x-এর অপেক্ষক এবং সেই কারণে

$$C_v=3RF_D(x) \quad \cdots \quad (13{\cdot}12)$$

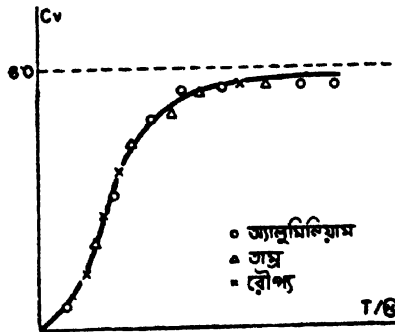
x-এর এই অপেক্ষক F_D (x)-কে ডিবাই-এর অপেক্ষক বলা হয়। সমীকরণ (13·11) অথবা (13·12) আপেক্ষিক তাপের জন্য ডিবাই-এর মূল সমীকরণ। ডিবাই-এর সমীকরণকে অন্যভাবে লিখিলে উষ্ণতা-পরিবর্তনে আপেক্ষিক তাপের পরিবর্তন জানিতে পারিব।

ধরা যাক,

$$x=\frac{h\nu_m}{kT}=\frac{\Theta_D}{T}, \text{ এখানে } \Theta_D=\frac{h\nu_m}{k}$$

Θ_D-কে কঠিন পদার্থের Debye-বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা (characteristic temperature) বলা হয়—কারণ ν_m পদার্থের বৈশিষ্ট্য-সূচক কম্পাঙ্ক (characteristic frequency)। যেহেতু $h\nu_m/kT$ একটি ঘাত-হীন রাশি (dimensionless quantity) সেই কারণে $h\nu_m/k$-তে উষ্ণতার ঘাত আরোপ করা হইয়াছে। x-এর পরিবর্তে Θ_D/T লিখিলে সমীকরণ (13·12) হইবে,

$$C_v=3RF_D(\Theta_D/T) \quad \cdots \quad (13{\cdot}13)$$

এই সমীকরণে C_v কেবলমাত্র T-এর উপর নির্ভর ক'রে দেখানো হইয়াছে—কারণ একই কঠিন পদার্থের জন্য Θ_D ধ্রুবক।

চিত্র 13·2

দুইটি কঠিন পদার্থের বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা Θ_{D_1} ও Θ_{D_2} এবং উহাদের প্রকৃত উষ্ণতা T_1 ও T_2-এর সম্পর্ক যদি এমন হয় যে $\Theta_{D_1}/T_1=\Theta_{D_2}/T_2$

তবে ঐ দুইটি ক্ষেত্রে C_v একই হইবে। অর্থাৎ C_v—T/Θ_D লেখটি কঠিন পদার্থ-বিশেষের প্রকৃতি নিরপেক্ষ (চিত্র 13.2)। অর্থাৎ কোন একটি বিশেষ কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে $C_v - T/\Theta_D$ লেখ অঙ্কন করিবার পরে অন্য যে-কোন কঠিন পদার্থের জন্য T ও Θ_D জানিলে C_v জানিতে পারি। পক্ষান্তরে পরীক্ষার সাহায্যে C_v মাপিলে Θ_D জানা যায়। সাধারণভাবে ডিবাই অপেক্ষকে সমাকলটিকে নির্দিষ্ট সংখ্যক পদে লিখিয়া উহার মান নির্ণয় করা সম্ভব নয়। ডিবাই 'numerical integration'-এর সাহায্যে Θ_D/T-এর বিভিন্ন মানে $F_D(\Theta_D/T)$ হিসাব করেন। নিম্নে দেওয়া সারণীটিতে বিভিন্ন Θ_D/T-তে $3RF_D(\Theta_D/T) = C_v$-কে দেখানো হইল।

সারণী 13·2 : ডিবাই-সূত্র অনুসারে Θ_D/T-র বিভিন্ন মানে $C_v = 3RF_D(\Theta_D/T)$

$\frac{\Theta_D}{T}$	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
0	5·955	·95	5·94	5·93	5·91	5·88	5·85	5·81	5·77	5·72
1	5·670	5·61	5·55			5·34			5·09	5·01
2	4·918	4·83	4·74			4·45			4·15	4·05
3	3·948	3·85	3·75			3·46			3·18	3·09
...	...	...	...			...			...	...
7	1·137	1·100	1·065	1·031	·998	·966	·935	·906	·878	·850
...	...	...	...			...			...	...
14	·169	·165	·162			·152			·143	·140
15	·137	·135	·132			·125			·118	·116

$\frac{\Theta_D}{T}$	$C_v = 3RF_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$	Θ_D/T	$C_v = 3RF_D(\Theta_D/T)$
16	·113	25	·0298
18	·07965	26	·0264
20	·0581	28	·0212
24	·0336	30	·0172

এইভাবে চিত্র (13·1)-এ $C_v/3R = F_D(T/\Theta_D)$ লেখটিকে অঙ্কন করা হইয়াছে। স্থিতিস্থাপকতার উপাত্ত হইতে বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা Θ_D-হিসাব করিয়া এইভাবে ডিবাই সমীকরণের সাহায্যে বিভিন্ন উষ্ণতায় C_v জানা সম্ভব হইবে। উল্লেখ করা যায় যে, ডিবাই-এর সমীকরণ হইতে C_v হিসাব করিলে দেখা যাইবে যে, উহার সহিত পরীক্ষালব্ধ C_v-র পার্থক্য খুবই সামান্য। বিশেষভাবে পরম শূন্যের কাছে আইনস্টাইনের সমীকরণে যে ত্রুটি লক্ষ্য করা যায়, এক্ষেত্রে তাহা নাই বলিলেই চলে। কার্বন, বোরন, সিলিকনের ক্ষেত্রে স্বাভাবিক উষ্ণতায় যে-বিচ্যুতি লক্ষ্য করা গিয়াছে, ডিবাই-এর সমীকরণ হইতে তাহারও ব্যাখ্যা পাওয়া যায়।

দুইটি প্রান্তিক ক্ষেত্রে ডিবাই সমীকরণের প্রয়োগ : T^3 সূত্র—

1. T খুব বেশী হইলে x একটি অণু রাশি হইবে—সেক্ষেত্রে ;

$$\int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} = \int_0^x \xi^2 d\xi = \frac{x^3}{3}$$

কারণ x ক্ষুদ্র রাশি হইলে সমাকলন সীমার মধ্যে (within the limits of integration) ξ ক্ষুদ্র রাশি হইবে এবং $e^\xi - 1 \approx \xi$।

আবার, $$\lim_{x \to 0} \frac{x}{e^x - 1} = 1$$

সমীকরণ (13·11)-এ এই প্রান্তিক মান বসাইলে

$$\lim_{T \to \infty} C_v = 3R$$

আইনস্টাইনের সমীকরণ হইতে একই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়। পরীক্ষাতে মোটামুটিভাবে C_v-র এই মান পাওয়া যায়।

2. পরম শূন্যের নিকটের অবস্থা খুবই তাৎপর্যপূর্ণ—বস্তুতঃ এই অবস্থার পরীক্ষা হইতেই কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ সংক্রান্ত তাত্ত্বিক আলোচনার সূত্রপাত হইয়াছে। সমীকরণ (13·11)-এ বন্ধনীর মধ্যে যে পদ-দুইটি রহিয়াছে, এই প্রান্তিক ক্ষেত্রে তাহাদের পৃথক্‌ভাবে পরীক্ষা করিয়া দেখা যাক।

ধরা যাক, T এত কম যে, $x=\frac{h\nu_m}{kT}$ মোটামুটি একটি বৃহৎ রাশি। সেক্ষেত্রে আমরা দেখিতে পাই যে—

(*a*) প্রথম পদটিতে সমাকল্য (integrand) হইতেছে $\xi^3/(e^\xi-1)$। এখানে হরে exponential থাকায় ξ বৃদ্ধি পাওয়ার সঙ্গে হরটি (denominator) খুব তাড়াতাড়ি বাড়ে এবং integrand-টি খুব দ্রুত শূন্যের কাছে পৌঁছায় (rapidly approaches zero)। এই কারণে সমাকলে ξ-এর বৃহৎ মানের অবদান খুবই সামান্য। কাজেই integration-এ ঊর্ধ্বসীমা x-এর (একটি বৃহৎ রাশি) পরিবর্তে ∞ ধরিলে বিশেষ কোন তারতম্য হয় না। পক্ষান্তরে এই পরিবর্তনে হিসাব অনেক সহজ হইয়া পড়ে।

(*b*) x-বৃদ্ধি পাইতে থাকিলে দ্বিতীয় পদে লব (numerator) ও হর (denonimator) উভয়েই বৃদ্ধি পাইতে থাকে। যেহেতু লব-বৃদ্ধির হার হর-বৃদ্ধির হারের তুলনায় খুবই কম, সেই কারণে $T\to 0$ এই প্রান্তিক ক্ষেত্রে এই পদটিকে অণু রাশি বিবেচনায় বাদ দেওয়া চলে।

সুতরাং পরম শূন্যের কাছে,

$$C_v=3R\frac{12}{x^3}\int^\infty\frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi-1}$$

কিন্তু,
$$\int_0^\infty\frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi-1}=\int_3^\infty\xi^3\left[e^{-\xi}+e^{-2\xi}+\cdots+e^{-r\xi}+\cdots\right]d\xi$$

$$=\int_0^\infty\xi^3\left(\sum_{r=1}^\infty e^{-r\xi}\right)=6\sum_{r=1}^\infty\frac{1}{r^4}=\frac{\pi^4}{15}$$

$$\therefore\qquad C_v=3R\cdot\frac{12\pi^4}{15}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3=77\cdot94\times3R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\qquad\cdots\qquad(13\cdot14).$$

সমীকরণ (13·14) তখনই সিদ্ধ যখন $T\leqslant\theta_D$। বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা Θ_D একটি কঠিন পদার্থের জন্য নির্দিষ্ট এই কারণে এই সমীকরণ হইতে বলা যায় যে, পরম শূন্যের কাছে আপেক্ষিক তাপ T^3-এর সমানুপাতিক। এই সিদ্ধান্তটিকে ডিবাই-এর T^3-সূত্র বলা হয়। পরের পৃষ্ঠায় দেওয়া সারণীটিতে কঠিন মৌল পদার্থ Cu-এর ক্ষেত্রে T^3-সূত্রের যথার্থতা দেখানো গেল।

সারণী 13·3 : মৌল পদার্থ Cu-এর ক্ষেত্রে T^3-সূত্র

T (in°K)	C_v	$\frac{100}{T}\sqrt[3]{C_v}$
14·51	0·0396	2·35
17·50	0·0726	2·39
20·20	0·1155	2·42
25·37	0·234	2·43

CaF_2 ও FeS (calcium floride ও iron sulphide)-এর ক্ষেত্রে $T=\frac{\Theta_D}{25}$ হইতে $T=\frac{\Theta_D}{12}$-এর মধ্যে C_v/T^3 একটি ধ্রুবক। কিন্তু অধিকাংশ ক্ষেত্রেই ইহার ব্যতিক্রম লক্ষ্য করা যায়—যেমন অ্যালুমিনিয়ামের ক্ষেত্রে 19°K ও 35°K-এর মধ্যে C_v/T^3-এ প্রায় 25% তারতম্য দৃষ্ট হয়, লিথিয়ামের ক্ষেত্রে 15°K ও 30°K-এর মধ্যে এই তারতম্য প্রায় 30% হইয়া থাকে। এই সূত্র অনুযায়ী $T=0$ অবস্থায় $C_v=0$—অর্থাৎ পরম শূন্যে কঠিন পদার্থের তাপগ্রাহিতা লোপ পায়।

ডিবাই-এর T^3-সূত্র হইতে বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা Θ_D, হিসাব করা সম্ভব, কারণ

$$\Theta_D=\left[\frac{77{\cdot}94\times 3R}{C_v}\right]^{1/3}T=\left(\frac{77{\cdot}94\times 5{\cdot}955}{C_v}\right)^{1/3}T \quad \cdots \quad (13{\cdot}15)$$

সমীকরণটির একটি ত্রুটি হইতেছে এই যে একটি বিশেষ কঠিন পদার্থের জন্য Θ_D স্থির থাকে না। যেমন Ag-এর ক্ষেত্রে—স্মরণ থাকে যে, উষ্ণতা খুব

সারণী 13·4 : T^3 সূত্রের সাহায্যে Ag জন্য বিভিন্ন উষ্ণতায় Θ_D

T in °K	C_v	Θ_D [সমীকরণ (13·15) হইতে]
5°	·00509	225°K
10°	·0475	214°K
20°	·3995	209°K

বেশী হইলে T^3-সূত্রটি প্রযোজ্য নয়। খুব কম উষ্ণতায় C_v-র-মান সমীকরণ (13·15)-এ বসাইলে তবেই কঠিন পদার্থের বৈশিষ্ট্য-সূচক-উষ্ণতা Θ_D জানিতে পারিব।

অন্যভাবে স্থিতিস্থাপকতার উপাত্ত হইতে Θ_D জানিতে পারি

$$\Theta_D = \frac{h}{k}\nu_m = \frac{h}{k}\left[\frac{9N}{4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)}\right]^{1/3}$$

$$= \frac{h}{k}\left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3}\rho^{-\frac{1}{2}}\left[\frac{1}{\left(B+\frac{4}{3}n\right)^{3/2}}+\frac{2}{n^{3/2}}\right]^{-\frac{1}{3}} \quad \cdots \quad (13·16)$$

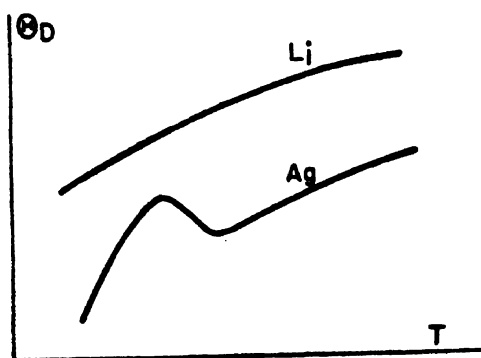
সমীকরণ (13·15) ও সমীকরণ (13·16) হইতে Θ_D-র একই মান পাওয়া গেলে T^3 সূত্রটি যথার্থ বলিয়া প্রমাণিত হয়। কিন্তু দেখা যায় CaF_2, FeS ইত্যাদি যে-সকল ক্ষেত্রে মোটামুটিভাবে C_v/T^3 ধ্রুবক, সেই সকল ক্ষেত্রেও স্থিতিস্থাপকতার উপাত্ত (স্বাভাবিক উষ্ণতায়—measured at room tem-perature) হইতে Θ_D প্রায় 5% বেশী হয়। কোন কোন ক্ষেত্রে এই পার্থক্য আরও বেশী—যেমন :

সারণী 13·5 : সমীকরণ (13·15) ও (13·16) হইতে Θ_D-র হিসাব

কঠিন পদার্থ	ডিবাই-বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা—Θ_D	
	আপেক্ষিক তাপ হইতে (সমীকরণ 13·15)	স্থিতিস্থাপতা উপাত্ত হইতে (সমীকরণ 13·16)
Fe	455	483
Cu	321	341
Ag	217	220

উষ্ণতা পরিবর্তনে স্থিতিস্থাপকতার ধ্রুবকগুলিরও পরিবর্তন হয়; উহাদের খুব কম উষ্ণতার মান ব্যবহার করিলে এই পার্থক্য হ্রাস পাইতে পারে। ইউকেন (Eucken) প্রথম লক্ষ্য করেন যে, এক্ষেত্রে তারতম্য হ্রাস পাওয়ার পরিবর্তে বৃদ্ধি পায়।

উপরোক্ত কারণগুলির জন্য T^3-সূত্রের যথার্থতা সম্পর্কে প্রশ্ন ওঠে। কিন্তু অপেক্ষাকৃত বেশী উষ্ণতায় ডিবাই-সূত্র অত্যন্ত সন্তোষজনকভাবে পরীক্ষার ফলাফলকে ব্যাখ্যা করিতে পারে। ডিবাই-এর মূল সমীকরণ অনুসারে $T \lesssim \Theta_D/10$ অবস্থায় $C_v \propto T^3$—এ সময়ে ত্রুটি খুব বেশী হইলে 2%-এর অধিক হইবে না। ব্ল্যাকম্যান (Blackman) পরীক্ষার ফলাফল বিশ্লেষণ করিয়া এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন যে, $T \lesssim \Theta_D/50$ হইলে তবেই T^3-সূত্রকে যথাযথভাবে প্রয়োগ করা যায়। কয়েকটি ক্ষেত্রে কেবলমাত্র আপাতদৃষ্টিতে দেখা গিয়াছে $C_v \propto T^3$—উষ্ণতা কিছুটা কম হইলে পরেই আবার ইহার ব্যতিক্রম দেখা যায় এবং শেষ পর্যন্ত উষ্ণতা যখন খুবই কম কেবলমাত্র তখনই ঐ সূত্রটি প্রয়োগ করা যায়। কোন্ অবস্থায় T^3-সূত্রকে নির্ভুলভাবে প্রয়োগ করা যায় সেই সম্পর্কে একটি সঠিক সিদ্ধান্তের অভাব-ই দেখা গেল ডিবাই-সূত্রের সবচেয়ে বড় ত্রুটি।

এখানে বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে ডিবাই-সূত্র হইতে C_v হিসাব করিয়া উহাকে পরীক্ষালব্ধ মানের সঙ্গে তুলনা করিলে পার্থক্য খুব বেশী হইবে

চিত্র 13·3

না (এমন কি খুব কম উষ্ণতাতেও)। কিন্তু উষ্ণতার সঙ্গে Θ_D-র পরিবর্তন খুব সামান্য নয়। Li-এর ক্ষেত্রে এই পরিবর্তন খুবই বেশী, Ag-এর ক্ষেত্রে কম উষ্ণতায় Θ_D দ্রুত হ্রাস পায় (চিত্র 13·3)।

এই সকল কারণে ডিবাই-এর স্বীকার্য বিষয়গুলি (postulates) সম্পর্কে প্রশ্ন উঠিতে পারে। নিম্নলিখিত কারণগুলির জন্য ডিবাই-সূত্রে ত্রুটি থাকা সম্ভব—

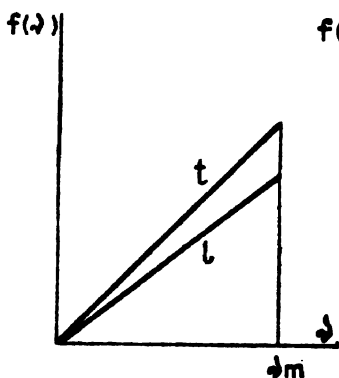
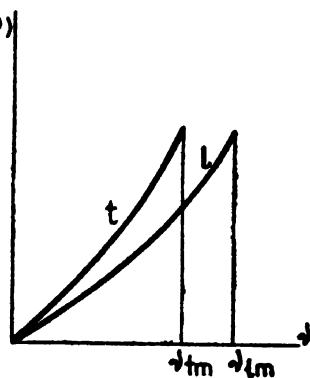
1. কঠিন বস্তুতে সমসত্ত্ব গুণ (isotropic) থাকা সত্ত্বেও ইহাকে কোন ক্রমেই নিরবচ্ছিন্ন বা continuum হিসাবে চিন্তা করা করা যায় না—কারণ প্রত্যেকটি কঠিন বস্তুই পরমাণুর সমষ্টি এবং পরমাণুগুলি পরস্পরের সঙ্গে একটি নির্দিষ্ট দূরত্বে থাকে। কিন্তু তৎসত্ত্বেও ডিবাই-এর সিদ্ধান্ত হইল কঠিন বস্তুতে নিরবচ্ছিন্ন মাধ্যমের মতোই 0 হইতে ν_m পর্যন্ত বিভিন্ন কম্পাঙ্কের স্থিতিস্থাপক তরঙ্গ সৃষ্টি হইবে। ইহা কি ভাবে সম্ভব হইতে পারে ?

2. কঠিন বস্তুতে সমসত্ত্ব ধর্ম থাকা কখনই সম্ভব নয়—কারণ কঠিন-বস্তু মাত্রেই একটি বা একাধিক কেলাসের (crystal) সমষ্টি। ডিবাই-এর সিদ্ধান্তে এই crystalline structure সম্পর্কে কোন সিদ্ধান্তই লওয়া হয় নাই।

বর্ন্ পরে ডিবাই-সূত্রে সামান্য পরিবর্তনের ইঙ্গিত দেন। কিন্তু এইভাবে বর্ন্-এর পক্ষে কোন মৌলিক পরিবর্তন আনা সম্ভব হয় নাই—এবং বর্ন্-এর সংশোধিত সমীকরণ, একই রকমের সমালোচনার সম্মুখীন হইয়াছে। পরবর্তী কালে বর্ন্ ও ক্যারম্যান (Born and Karman) 'crystal lattice'-এর সাহায্যে কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ বিষয়ে সঠিক ব্যাখ্যা দেন। প্রথমে বর্ন্ ও পরে বর্ন্-ক্যারম্যানের মতবাদ সংক্ষেপে আলোচনা করা হইল।

বর্ন্-এর মতবাদ (Born cut off procedure)—

প্রত্যেকটি কঠিন পদার্থ-ই পরমাণুর সমষ্টি এবং ধরা যাক, দুইটি নিকটতম পরমাণুর দূরত্ব d। বর্ন্ মনে করেন যে, সর্বোচ্চ কম্পাঙ্কের যে স্থাণু-তরঙ্গের (overtone of maxm frequency) উৎপত্তি হয় তাহার তরঙ্গ-দৈর্ঘ্য, পারমাণবিক দূরত্ব d-এর সমান হইবে। অতএব বর্ন্-এর সিদ্ধান্ত অনুযায়ী তির্যক্ তরঙ্গ ও অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গের সর্বোচ্চ উপসুরের (highest overtone) জন্য ক্ষুদ্রতম তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ_{min} একই হইবে (both longitudinal and transverse modes have a common minimum wave-length)—তির্যক্ তরঙ্গবেগ c_t ও অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গবেগ c_l ভিন্ন, সেই কারণে ঐ দুই ক্ষেত্রে λ_{min} এক হওয়া সত্ত্বেও ν-এর সর্বোচ্চ

মান ν_{tm} ও ν_{lm} পৃথক্ হইবে (চিত্র 13·4b)। ডিবাই-এর সিদ্ধান্ত হইল $\nu_{tm}=\nu_{lm}=\nu_m$ (চিত্র 13·4a)।

চিত্র 13·4a চিত্র 13·4b

কম্পাঙ্ক 0 (zero) ও ν_m-এর মধ্যে মোট ভূষক্ সংখ্যা (number of modes of vibration) হইবে

$$\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\nu_m}{c}\right)^3 V=\frac{4\pi}{3}\left(\frac{1}{\lambda_{min}}\right)^3 V$$

প্রত্যেকটি ভূষকে তিনটি পৃথক্ তরঙ্গ চিন্তা করা যায় (একটি অনুদৈর্ঘ্য ও দুইটি তির্যক্ তরঙ্গ)। সুতরাং মোটের উপর

$$4\pi V\left(\frac{1}{\lambda_{min}}\right)^3=3N$$

অথবা, $\lambda_{min}=(4\pi V/3N)^{\frac{1}{3}}$

এক্ষণে, $c_t=\lambda_{tmin}\nu_{tm}$ ও $c_l=\nu_{lm}\lambda_{lmin}$ এবং সেই কারণে,

$$\nu_{tm}=c_t(3N/4\pi V)^{\frac{1}{3}} \text{ ও } \nu_{lm}=c_l(3N/4\pi V)^{\frac{1}{3}}$$

$$\therefore\ U=4\pi V\left[\int_0^{\nu_{lm}}\frac{1}{c_l^3}\nu^2\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\cdot d\nu + \int_0^{\nu_{tm}}\frac{2}{c_t^3}\nu^2\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\cdot d\nu\right] \quad \cdots \quad (13·17)$$

ডিবাই-এর মতো একইভাবে অগ্রসর হইলে দেখা যায়,

$$C_v=R\left[F_D\left(\frac{\Theta_{lD}}{T}\right)+2F_D\left(\frac{\Theta_{tD}}{T}\right)\right] \quad \cdots \quad (13·18)$$

Θ_{lD} ও Θ_{tD} যথাক্রমে অনুদৈর্ঘ্য ও তির্যক্ ভূষকে ডিবাই-বৈশিষ্ট্য-সূচক-উষ্ণতা।

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, বর্ন্-এর এই সমীকরণটিও ত্রুটি মুক্ত নয়। কেবলমাত্র সমসত্ত্বগুণ-সম্পন্ন (isotropic) কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রেই এই সমীকরণটি গ্রহণযোগ্য।

বর্ন্ ও ক্যার্ম্যানের crystal lattice theory :

বাস্তবে কঠিন পদার্থ মাত্রই crystal বা কেলাসের সমষ্টি। কেলাসে সমসত্ত্ব গুণের অভাবে (anisotropic) দিক পরিবর্তনে স্থিতিস্থাপক তরঙ্গের গতিবেগের তারতম্য ঘটে। Crystal lattice-এ সাজানো পরমাণুগুলির প্রত্যেকটি নিকটস্থ অন্য পরমাণুর প্রভাবাধীন। বর্ন্ ও ক্যার্ম্যানের প্রচেষ্টায় crystal vibration-এর সাধারণ সূত্র (general theory) গঠিত হইয়াছে। এখানে দেখা যায়, crystal-এর প্রত্যেকটি কোষে (unit cell) n-সংখ্যক কণা থাকিলে মোটের উপর $3n$ ভূষকে কম্পন হইবে। ইহাদের মধ্যে তিনটি ক্ষেত্রে কম্পাঙ্ক অপেক্ষাকৃত কম—এই কম্পাঙ্ক নিরবচ্ছিন্ন মাধ্যমের কম্পাঙ্কের দিকে asymptotically হ্রাস পায়। এই আন্তঃ-আণবিক কম্পনকে (intermolecular vibration) acoustic vibration বা শব্দ তরঙ্গের কম্পন বলা হয়। ডিবাই-অপেক্ষকের সাহায্যে আপেক্ষিক তাপে ইহাদের অবদান (contribution) হিসাব করিতে হইবে—Θ_D অবশ্য তিনটি ক্ষেত্রে পৃথক্ হইবে। বাকি $(3n-3)$ ক্ষেত্রে দোলন কম্পাঙ্ক (vibrational frequency) আলোক-তরঙ্গের কম্পাঙ্ক সীমায় (optical region) থাকে—intramolecular vibration এই কম্পাঙ্কে হইতে পারে। ইহাদের প্রত্যেকটির জন্য আপেক্ষিক তাপে অবদান আইনস্টাইন-অপেক্ষকের সাহায্যে হিসাব করিতে হইবে।

$$\text{মোটের উপর, } C_v = R\left[\sum_{i=1}^{3} F_D(\Theta_{Di}/T) + \sum_{i=1}^{3n-3} F_E(\Theta_{Ei}/T)\right]$$

বর্ন্ ও ক্যার্ম্যানের এই সূত্রের সাহায্যে বিভিন্ন crystal-এর (কঠিন পদার্থে) আপেক্ষিক তাপ হিসাব করা যাইতে পারে। এজন্য বিভিন্ন lattice-এর ক্ষেত্রে force constant বা নিকটস্থ পরমাণুগুলির মধ্যে বিক্রিয়া বল (force between neighbouring particles in the lattice) জানা প্রয়োজন—কারণ এই force constant জানিলে তবেই Θ_D ও Θ_E হিসাব করা সম্ভব। বর্ন্ ও ক্যার্ম্যানের এই সমীকরণ ডিবাই সমীকরণের চেয়ে অধিক সাফল্য দাবী করিতে পারে এবং এই সূত্র হইতেই দেখা যায় যে, কেবলমাত্র খুব কম উষ্ণতাতেই $(T < \Theta_D/50)$ $C_v \propto T^3$।

পরবর্তী কালে ব্ল্যাকম্যান crystal lattice-এ পর পর দুইটি কণার মধ্যে বিক্রিয়া বল এবং সেই সঙ্গে একান্তর দুইটি কণার (next nearest neighbour) মধ্যে বিক্রিয়া বল হিসাবে লইয়া crystal lattice-এর সাধারণ সূত্রের কাঠামো প্রস্তুত করেন। ব্ল্যাকমানের হিসাব অনুযায়ী কেবলমাত্র $0^\circ K$ উষ্ণতার কাছে $\Theta_D =$ ধ্রুবক, এবং ঐ সময়ে crystalline solid বা কেলাসের ক্ষেত্রে $T=0$ হইলে $C_v=0$। পরবর্তী পরিচ্ছেদে দেখিব, ইহা নের্নস্ট-এর তাপ-উপপাদ্যের সিদ্ধান্ত।

প্রশ্নমালা

1. আপেক্ষিক তাপ সংক্রান্ত ডুলং-পেটিটের সূত্র বিবৃত কর এবং ঐ সূত্রের যথার্থতা সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা কর। ঐ বিষয়ে ডিবাই-এর সূত্র উপপাদন কর এবং উহার গুণাগুণ বিচার কর।

2. কণাবাদের সাহায্যে আইনস্টাইন কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপের উষ্ণতা-নির্ভরতা কতদূর পর্যন্ত ব্যাখ্যা করিতে সক্ষম হন, বুঝাইয়া দাও। আইনস্টাইন সূত্রের ব্যর্থতার কারণ কি ?

ডিবাই-এর মতবাদ ব্যাখ্যা করিয়া T^3 সূত্র উপপাদন কর এবং উহার দোষ-ত্রুটি সম্পর্কে আলোকপাত কর। ঐ ত্রুটির কারণ কি ?

3. সমসত্ত্ব কঠিন পদার্থের আপেক্ষিক তাপ উষ্ণতার উপর কিভাবে নির্ভর করে, সেই সম্পর্কে ডিবাই-এর মতবাদ বুঝাইয়া বল। দেখাও যে, অতি শীতল অবস্থায় আপেক্ষিক তাপ T^3-এর সমানুপাতিক।

ডিবাই-সিদ্ধান্তের ত্রুটি উল্লেখ করিয়া প্রয়োজনীয় পরিবর্তন সম্পর্কে সংক্ষেপে আলোচনা কর।

4. CaF_2-এর জন্য $17{\cdot}5^\circ K$ উষ্ণতায় $C_v = {\cdot}067$ এবং $R = 1{\cdot}9917$ cal/deg/mole; ডিবাই-বৈশিষ্ট্য-সূচক হিসাব কর।

5. কার্বনের (diamond) জন্য ডিবাই-বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা $1843^\circ K$ এবং উহার আইনস্টাইন-বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা $1450^\circ K$। আইনস্টাইন ও ডিবাই সমীকরণ হইতে $207^\circ K$ উষ্ণতাতে আণব আপেক্ষিক তাপ C_v হিসাব কর।

চতুর্দশ পরিচ্ছেদ

নের্নস্টের উপপাদ্য—তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্র

(Nernst Heat Theorem—Third law of Thermodynamics)

14·1. এন্ট্রপি-ধ্রুবক (Entropy-constant) :

দ্বিতীয় সূত্র হইতে তাপগতীয় তন্ত্রে আমরা এনট্রপির সংজ্ঞা পাইয়াছি। কোন একটি তন্ত্র T উষ্ণতায় অন্য একটি উৎসের সহিত δQ তাপ-বিনিময়ে সাম্যাবস্থা পরিবর্তন করিলে উহার এনট্রপির পরিবর্তন হয়

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \cdots \qquad (14{\cdot}1)$$

চাপ, উষ্ণতা ইত্যাদির মতো এনট্রপিও তন্ত্রের সাম্যাবস্থার উপর নির্ভর করে। উপরের সংজ্ঞা হইতে কেবল মাত্র দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে এনট্রপির পরিবর্তন জানা গেল। কিন্তু কোন নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থায় এনট্রপি কত, দ্বিতীয় সূত্র হইতে তাহা বলা যায় না। সমাকলের সাহায্যে একটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থা B এবং অন্য কোন সাম্যাবস্থা A-র মধ্যে এনট্রপির পরিবর্তন লিখিতে পারি

$$\Delta S = S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \qquad \cdots \qquad (14{\cdot}2)$$

সাম্যাবস্থা B-কে তন্ত্রের একটি প্রমাণ-অবস্থা (standard state) চিন্তা করিতে পারি। এইভাবে একটি প্রমাণ-অবস্থা ও সাম্যাবস্থা A-র মধ্যে এনট্রপির পরিবর্তন জানা যায়। কিন্তু প্রশ্ন হইতেছে কোন্ অবস্থাকে আমরা প্রমাণ-অবস্থা বলিব এবং সেই অবস্থাতে তন্ত্রের এনট্রপি কত ? তন্ত্র-নিরপেক্ষ কোন প্রমাণ-অবস্থা থাকা সম্ভব কি—অথবা বিভিন্ন তন্ত্রের জন্য প্রমাণ-অবস্থাও বিভিন্ন ? দ্বিতীয় সূত্র হইতে এই প্রশ্নের কোন উত্তর পাওয়া যায় না এবং সেই কারণে এনট্রপির পরম মান (absolute value of entropy) নির্দেশ করাও সম্ভব নয়। কিন্তু সকল ক্ষেত্রেই দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে এনট্রপির পরিবর্তন ঐ দুই অবস্থার তন্ত্রের স্থিতিমাপের সাহায্যে নির্দিষ্ট করিয়া বলা চলে [সমীকরণ (7·13b) ও (7·13d) দ্রষ্টব্য]। আমরা পূর্বেই দেখিয়াছি, কোন একটি সাম্যাবস্থার এনট্রপির হিসাব লিখিতে গেলে একটি অনির্দিষ্ট ধ্রুবক রাশি অপরিহার্য হইয়া পড়ে [সমীকরণ (7·12a), (7·12b) ··· (7·12f) ;

(7·13a) ও 7·13c) দ্রষ্টব্য] ধ্রুবকটিকে জানিতে পারিলেই সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির পরম মান জানিতে পারিব। ধ্রুবকটিকে কোন একটি প্রমাণ-অবস্থার এন্ট্রপি চিন্তা করা যাইতে পারে—এবং সেক্ষেত্রেও কেবলমাত্র ঐ প্রমাণ-অবস্থা সাপেক্ষে এন্ট্রপির মান জানা সম্ভব হইবে। এন্ট্রপির মান শূন্য (zero) এরূপ কোন একটি প্রমাণ-অবস্থা নির্দিষ্ট করা সম্ভব হইলে তবে ঐ প্রমাণ-অবস্থা ও অন্য কোন সাম্যাবস্থার মধ্যে এন্ট্রপির অন্তরকে সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির পরম মান ধরা যাইতে পারে। প্রশ্ন হইল $S=0$ এরূপ কোন একটি প্রমাণ-অবস্থার অস্তিত্ব নির্দেশ করা সম্ভব কি ? এই প্রশ্নটির মীমাংসা কল্পে নের্নস্টের তাপ-উপপাদ্য (Nernst heat theorem) এবং ঐ বিষয়ে প্ল্যাঙ্কের প্রতিবেদন অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ পদক্ষেপ।

14·2. নের্নস্টের তাপ-উপপাদ্য (Nernst Heat Theorem) :

নের্নস্টের তাপ-উপপাদ্য ও তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্রের উপস্থাপনায় বিভিন্ন লেখকের বক্তব্যে কিছুটা বৈসাদৃশ্য লক্ষ্য করা যায়। সামগ্রিক দৃষ্টিভঙ্গীর অভাব-ই তাপ-উপপাদ্য ও তৃতীয় সূত্রকে সঠিক ভাবে উপস্থাপন করিবার পথে প্রতিবন্ধকতার সৃষ্টি করিয়াছে। ধারাবাহিকতা রক্ষা করিয়া অগ্রসর হইলে এই অসঙ্গতি বা ত্রুটি হইতে রক্ষা পাওয়া যাইবে।

নের্নস্ট-এর মূল বক্তব্য হইতেছে—'গ্লাস, অতি শীতলীকৃত তরল ও দ্রবণ সমেত প্রত্যেকটি ঘনীভূত তন্ত্রের ক্ষেত্রে [In any isothermal process between condensed phases (including glasses, super-cooled liquids and solutions)]—

$$\underset{T\to 0}{\text{Lt.}}\ \Delta S=0 \qquad \cdots \qquad (14{\cdot}3)$$

তাপ-উপপাদ্যের এই সিদ্ধান্ত গ্লাস ও অতি শীতলীকৃত দ্রবণ ইত্যাদি কয়েকটি ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য নয়। নিম্নলিখিত উপায়ে তাপ উপপাদ্যকে উপস্থাপন করিলে আর কোন ত্রুটি থাকিবে না।

(a) কেবলমাত্র বিশুদ্ধ কেলাসের ক্ষেত্রে $T\to 0$ এই প্রান্তিক সীমায় সমোষ্ণ পরিবর্তনে (For any isothermal process involving pure crystals) এন্ট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না।

অর্থাৎ, ঐ ক্ষেত্রে $\underset{T\to 0}{\text{Lt.}}\ \Delta S=0$

(*b*) শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন উষ্ণতায় বিশুদ্ধ কেলাসের জন্য এনট্রপির মান শূন্য ধরিলে অন্য যে-কোন অবস্থাতে যে-কোন তন্ত্রের জন্য এনট্রপি অবশ্যই ধনাত্মক হইবে। পক্ষান্তরে $T=0°K$ অবস্থায় এনট্রপি $S=0$ হইতে পারে—কেবলমাত্র বিশুদ্ধ কেলাসের কথা চিন্তা করিলে ঐ অবস্থায় এনট্রপি অবশ্যই শূন্য হইতে বাধ্য। [If the entropy of each element in the crystalline stable state at $T=0$ be taken as zero, every substance has then a finite positive entropy but at $T=0$ the entropy may become zero, and does become zero for all perfect crystalline substances including compound.]

তাপ-উপপাদ্যকে অনুসরণ করিয়া বলা যায় পরম শূন্যের কাছে কঠিন ও তরল পদার্থের বিক্রিয়াতে এনট্রপির কোন পরিবর্তন হইবে না। এই অবস্থাটিকে এই কারণে আমরা স্থির এনট্রপির অবস্থা বলিতে পারি। শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন উষ্ণতায় এনট্রপি S_0 লিখিলে—

$$[\Sigma S_0]_{\text{বিক্রিয়াজাত দ্রব্য}} = [\Sigma S_0]_{\text{বিক্রিয়ক}}$$

অর্থাৎ, $AB+CD=AC+BD$, এই বিক্রিয়ায়,

$$\Delta S_0 = S_0(AC)+S_0(BD)-S_0(AB)-S_0(CD)=0$$

অন্যক্ষেত্রে,

$$AB+CD=AD+BC, \text{ রাসায়নিক বিক্রিয়ায়}$$

$$\Delta S_0 = S_0(AD)+S_0(BC)-S_0(AB)-S_0(CD)=0$$

যেহেতু এরূপ প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে $\Delta S_0=0$; সেই কারণে এই সিদ্ধান্তটি লওয়া যায় যে, কোন একটি মৌল A পৃথক্‌ভাবে B, C অথবা D-এর সঙ্গে থাকিলে অথবা শুধুমাত্র মুক্ত অবস্থায় থাকিলে পরম শূন্যে উহার এনট্রপি $S_0(A)$ প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে একই হইবে। রাসায়নিক সমীকরণের উভয় পার্শ্বে পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেকটি মৌলের সংখ্যা একই থাকে, সেই কারণে ঐ অবস্থায় (পরম শূন্যে) বিক্রিয়ার পরে মোট এনট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না। এই ব্যাপারে প্ল্যাঙ্ক আরো কিছুটা অগ্রসর হন। প্ল্যাঙ্কের সিদ্ধান্ত হইতেছে,—'পরম শূন্যের অবস্থাটি প্রত্যেকটি বিশুদ্ধ কঠিন ও তরল পদার্থের জন্য একটি প্রমাণ-অবস্থা এবং ঐ অবস্থাতে প্রত্যেকের এনট্রপিকে শূন্য ধরা হইবে।'

প্ল্যাঙ্কের মূল বক্তব্যে কঠিন ও তরল পদার্থের উল্লেখ থাকিলেও পরবর্তীকালে কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যান প্রয়োগে গ্যাসীয় তন্ত্রের ক্ষেত্রেও এই সূত্রটির যথার্থতা স্বীকৃত হইয়াছে। বাস্তবিক পক্ষে $S(T=0)=0$—এই সূত্রটি একটি পরিসংখ্যান সূত্র। এই সম্পর্কে এই পরিচ্ছেদের শেষ অংশে আলোচনা করা হইবে। তাপ-উপপাদ্যে প্ল্যাঙ্কের প্রতিবেদনকে স্বীকার করিলে বলা যায়, শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন উষ্ণতার অবস্থাটি হইতেছে তন্ত্র-নিরপেক্ষ একটি প্রমাণ অবস্থা—এবং এই অবস্থাতে প্রত্যেকের এন্ট্রপিকে শূন্য ($S_0=0$) ধরা যায়। প্ল্যাঙ্ক-কে অনুসরণ করিয়া দ্বিতীয় সূত্রের সাহায্যে লেখা চলে

$$S(A)-S(T=0)=S(A)=\int_{T=0}^{A}\frac{\delta Q}{T} \qquad \cdots \qquad (14\cdot4)$$

বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে, নের্নস্ট ও প্ল্যাঙ্কের সিদ্ধান্ত ; $\underset{T\to0}{\mathrm{Lt}}\,\Delta S=0$, এবং $S(T=0)=0$ এবং সেই সঙ্গে সমীকরণ (14·4) অধিকাংশ ঘনীভূত তন্ত্রের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হওয়া সত্ত্বেও glassy state এবং nuclear spin orientation ইত্যাদি কয়েকটি ক্ষেত্রে ইহাদের ব্যতিক্রম লক্ষ্য করা গিয়াছে। নের্নস্ট ও প্ল্যাঙ্কের সিদ্ধান্ত দুইটি কেবল মাত্রই অনুমান নির্ভর (প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের মতো) এবং সর্বতোভাবে গ্রহণযোগ্যও নয়। এই কারণে সাধারণভাবে গ্রহণযোগ্য কোন একটি সিদ্ধান্তের ভিত্তিতে তাপ-উপপাদ্য প্রমাণ করা যায় কিনা তাহা পর্যালোচনা করা একান্তভাবে প্রয়োজন। তাপগতিতত্ত্বের তৃতীয় সূত্র হইতে ইহা সম্ভব হইবে।

14·3. তৃতীয় সূত্র (Third Law) : প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের মতো তৃতীয় সূত্রটিও বাস্তব অভিজ্ঞতা প্রসূত একটি সিদ্ধান্ত মাত্র। শীতলীকরণের বিভিন্ন পদ্ধতি হিসাবে তরল হাইড্রোজেন, হিলিয়াম ও রুদ্ধতাপ নিশ্চৌম্বকীকরণের বিষয় উল্লেখ করা হইয়াছে। ইহাদের মধ্যে শেষোক্ত পদ্ধতিতে আমরা সর্বাপেক্ষা শীতল অবস্থায় পৌঁছাইতে পারি। কিন্তু সেক্ষেত্রেও শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন (zero degree Kelvin) উষ্ণতায় নামা সম্ভব হয় নাই। শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন উষ্ণতা বা পরম শূন্য সমস্ত প্রচেষ্টা সত্ত্বেও এখনও পর্যন্ত আমাদের নাগালের বাহিরে রহিয়াছে। পরম শূন্যের এই অনধিগম্যতাই তৃতীয় সূত্রের বক্তব্য বিষয়।

তৃতীয় সূত্র—যে-কোন আদর্শ ব্যবস্থাই গ্রহণ করা হউক না কেন, সসীম সংখ্যক বার ঐ প্রক্রিয়ার পুনরাবৃত্তি করিয়া কখনই পরম শূন্যে উপনীত হওয়া সম্ভব হইবে না—অথবা কোন বস্তুকে কোন ক্রমেই শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন

উষ্ণতায় শীতল করা যায় না (It is impossible by any procedure, no matter how idealised, to reduce any system to absolute zero in a finite number of operations)।

এখানে বিশেষভাবে উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, তৃতীয় সূত্র সর্বতোভাবে গ্রহণযোগ্য একটি সিদ্ধান্ত। Glassy state, nuclear spin orientation—ইত্যাদি কয়েকটি ক্ষেত্রে তাপ-উপপাদ্যে অসঙ্গতি দেখা যায়—কিন্তু ঐ সকল ক্ষেত্রেও তৃতীয় সূত্রের কোন ব্যতিক্রম ঘটে না। তাপ-উপপাদ্যের তুলনায় সেই কারণে তৃতীয় সূত্রের ব্যাপকতা অনেক বেশী। প্রথম ও দ্বিতীয় পর্যায়ের অবিনশ্বর গতির অসম্ভাব্যতা হইতেই যথাক্রমে প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের উৎপত্তি, তেমনি পরম শূন্যের অনধিগম্যতা বা তৃতীয় সূত্রের মধ্যেই তাপ-উপপাদ্যের বীজ নিহিত রহিয়াছে। কেবলমাত্র তৃতীয় সূত্রকে স্বীকার করিয়া লইলে তাপ-উপপাদ্য প্রমাণ করা সম্ভব—পক্ষান্তরে তাপ-উপপাদ্য হইতে পরম শূন্যের অনধিগম্যতা বা তৃতীয় সূত্র প্রমাণিত হয়। ইহার অর্থ এই দাঁড়ায় যে, তৃতীয় সূত্রই সর্বতোভাবে গ্রহণযোগ্য প্রামাণ্য মূল সূত্র—তাপ-উপপাদ্য ইহার অনুসিদ্ধান্ত মাত্র। কয়েকটি ক্ষেত্রে তাপ-উপপাদ্যে যে বিচ্যুতি বা ব্যতিক্রম লক্ষ্য করা যায় তাহা তৃতীয় সূত্রের কোন অসঙ্গতি বা ত্রুটির কারণে হইতেছে এরূপ চিন্তা করা যুক্তিযুক্ত হইবে না। পরবর্তী আলোচনায় এই সম্পর্কে আলোকপাত করা হইবে। কিন্তু এই ব্যাপারে অগ্রসর হওয়ার পূর্বে আমরা তৃতীয় সূত্র হইতে তাপ-উপপাদ্যটি প্রমাণ করিব এবং তখনই দেখা যাইবে তৃতীয় সূত্র যথার্থ বিবেচিত হওয়া সত্ত্বেও কি কারণে কয়েকটি ক্ষেত্রে তাপ-উপপাদ্যে ব্যতিক্রম ঘটিতেছে। পরম শূন্যের অনধিগম্যতা বা তৃতীয় সূত্র একটি বাস্তব অভিজ্ঞতা—পরে তাপ-উপপাদ্য হইতে সহজেই তৃতীয় সূত্র প্রমাণ করা হইবে।

মনে করা যাক, আয়তন পরিবর্তন, রাসায়নিক বিক্রিয়া অথবা বাহিরে চৌম্বক বলক্ষেত্রে বা তড়িৎ বলক্ষেত্রে প্রাবল্যের তারতম্য জাতীয় যে-কোন একটি পরিবর্তন $\alpha \rightarrow \beta$ হিসাবে চিহ্নিত করা হইল। এখানে α প্রাক্-পরিবর্তন অবস্থা এবং β পরিবর্তন পরবর্তী অবস্থা। α ও β অবস্থার নির্দিষ্ট ভরের এন্ট্রপি হইবে,

$$S_\alpha = S_\alpha^\circ + \int_0^T \frac{C_\alpha}{T}\, dT \qquad \cdots \qquad (14.5a)$$

এবং $S_\beta = S_\beta^\circ + \int_0^T \frac{C_\beta dT}{T}$ ... (14·5b)

S_α° ও S_β° যথাক্রমে $T \to 0$ এই প্রান্তিক সীমায় α ও β অবস্থাতে ঐ স্তরের এন্‌ট্রপি নির্দেশ করে। আমরা রুদ্ধতাপীয় $\alpha(T') \to \beta(T'')$ পরিবর্তন চিন্তা করিব। প্রারম্ভিক α অবস্থার উষ্ণতা T' এবং পরিবর্তন অন্তে β অবস্থার উষ্ণতা T''। এক্ষণে $T''=0$ অবস্থার সম্ভাব্যতা বিচার বিশ্লেষণ করিয়া দেখা যাক।

দ্বিতীয় সূত্র হইতে আমরা বলিতে পারি $\alpha \to \beta$ এই রুদ্ধতাপীয় পরিবর্তন যদি উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে অনুষ্ঠিত হয় তবেই এন্‌ট্রপির কোন পরিবর্তন হয় না ($\Delta S = 0$); অন্য সময়ে এন্‌ট্রপি বৃদ্ধি পায়। সমীকরণ (14·5a) ও (14·5b) হইতে বলা যায় যে $\alpha \to \beta$ পরিবর্তন রুদ্ধতাপীয় উৎক্রমনীয় উপায়ে হইলে তবেই অন্তিম উষ্ণতা সবচেয়ে কম হইবে। এই কারণে $\alpha \to \beta$-কে আমরা কেবলমাত্র রুদ্ধতাপীয় উৎক্রমনীয় পরিবর্তন চিন্তা করিব। এক্ষেত্রে,

$$S_\alpha^\circ + \int_0^{T'} \frac{C_\alpha}{T} dT = S_\beta^\circ + \int_0^{T''} \frac{C_\beta}{T} dT$$

$T''=0$ হইতে গেলে,

$$S_\beta^\circ - S_\alpha^\circ = \int_0^{T'} \frac{C_\alpha}{T} dT \qquad \cdots \qquad (14·6)$$

$S_\beta^\circ - S_\alpha^\circ > 0$ হইলে নির্দিষ্ট প্রারম্ভিক উষ্ণতা T' (উপরের সমীকরণটি হইতে T'-এর মান স্থির হইবে) হইতে $\alpha \to \beta$ এই রুদ্ধতাপীয় উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের সাহায্যে $T''=0°K$ অবস্থাতে পৌঁছানো সম্ভব হইবে। তৃতীয় সূত্র বা পরম শূন্যের অনধিগম্যতা স্বীকার করিয়া লইবার অর্থ,

$$S_\beta^\circ - S_\alpha^\circ \leq 0 \qquad \cdots \qquad (14·7)$$

বিপরীতক্রমে $S_\alpha^\circ - S_\beta^\circ > 0$ হইলে প্রারম্ভিক উষ্ণতা T'' হইত রুদ্ধতাপীয় উৎক্রমনীয় পরিবর্তন $\beta(T'') \to \alpha(T')$ অন্তে $T'=0°K$ অবস্থায় পৌঁছানো সম্ভব হইতে পারে। সেক্ষেত্রে

$$\int_0^{T''} \frac{C_\beta}{T} dT = S_\alpha^\circ - S_\beta^\circ \qquad \cdots \qquad (14·8)$$

হইতে প্রারম্ভিক উষ্ণতা T'' স্থির করা সম্ভব হয়। তৃতীয় সূত্র অনুসারে T''

অবস্থা হইতে কখনই $T'=0°K$ অবস্থায় পৌঁছানো সম্ভব নয়—ইহার অর্থ $S_\alpha° - S_\beta°$ কখনই ধনাত্মক রাশি হইতে পারে না। অন্যভাবে বলা যায়,

$$S_\alpha° \leq S_\beta° \qquad \cdots \qquad (14.9)$$

বাস্তবে $\alpha(T') \rightarrow \beta(T''=0)$ অথবা $\beta(T'') \rightarrow \alpha(T'=0)$ এরূপ কোন পরিবর্তনই সম্ভব নয়। সেই কারণে সমীকরণ (14·7) ও (14·9) উভয়ই সিদ্ধ হইবে ; এবং তাহা হইলে,

$$S_\alpha° = S_\beta°$$

অথবা $$\underset{T\to 0}{\mathrm{Lt}}\, \Delta S = 0$$

তৃতীয় সূত্র হইতে এইভাবে নের্নস্ট-এর তাপ-উপপাদ্য প্রমাণিত হইল। লক্ষ্য করা যায় যে, শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন উষ্ণতার অন্তিম অবস্থা (যদি 0°K উষ্ণতার অবস্থা সম্ভব হয়) ও প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থার মধ্যে উৎক্রমনীয় পরিবর্তন সম্ভব এই অনুমানের উপর নির্ভর করিয়া প্রমাণটি সম্ভব হইয়াছে। এই বিষয়ে এই অনুচ্ছেদের শেষ অংশে আলোকপাত করা হইবে।

নের্নস্টের তাপ-উপপাদ্যকে স্বীকার করিয়া লইলে কোন প্রকার সর্ত আরোপ না করিয়াই আমরা তৃতীয় সূত্রে পৌঁছাইব। অর্থাৎ কেবলমাত্র তাপ-উপপাদ্যকে $(\underset{T\to 0}{\mathrm{Lt}}.\Delta S=0)$ স্বীকার করিয়া লইবার অর্থ হইবে $\alpha \rightarrow \beta$ অথবা $\beta \rightarrow \alpha$ কোন পরিবর্তনেই বস্তুকে 0°K অবস্থায় লওয়া সম্ভব নয়। প্রথমে $\alpha \rightarrow \beta$ রুদ্ধতাপীয় উৎক্রমনীয় পরিবর্তন চিন্তা করি। তাপ উপপাদ্যকে স্বীকার করিয়া লইলে প্রাক্-পরিবর্তন উষ্ণতা T' ও পরিবর্তন শেষে উষ্ণতা T''-এর মধ্যে সম্বন্ধ হইবে

$$\int_0^{T'} \frac{C_\alpha}{T}\, dT = \int_0^{T''} \frac{C_\beta}{T}\, dT \qquad \cdots \qquad (14.10)$$

এক্ষণে $T''=0$ হইতে পারে, যদি

$$\int^{T'} \frac{C_\alpha}{T}\, dT = 0 \qquad \cdots \qquad (14.11)$$

যেহেতু $C_\alpha > 0$ সেই কারণে সমীকরণ (14·11) যথার্থ বিবেচিত হইতে পারে না। অর্থাৎ এই উপায়ে আমরা $T''=0$ অবস্থায় পৌঁছাইতে

পারিব না। অনুরূপভাবে প্রমাণ করা যায় যেহেতু $C_\beta > 0$, সেই কারণে $\beta(T'') \rightarrow \alpha(T')$ রুদ্ধতাপীয় উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে $T' = 0$ অবস্থায় পৌঁছানো অসম্ভব। রুদ্ধতাপীয় উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে উষ্ণতা সবচেয়ে কম হয়—উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের স্থলে অনুৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে এই পরিবর্তন ঘটিলে উষ্ণতা আরো বেশী হইত। তৃতীয় সূত্র হইতে তাপ-উপপাদ্য প্রমাণ করিবার সময় $\alpha(T')$ ও $\beta(T'')$ অবস্থা-দুইটির মধ্যে উৎক্রমনীয় পথে পরিবর্তন কল্পনা করা হইয়াছে। আনুষঙ্গিক দশাগুলির প্রত্যেকটি সম্পূর্ণভাবে আভ্যন্তরীণ সাম্যে (complete internal equilibrium) থাকিলে এক অবস্থা হইতে অন্য অবস্থায় পরিবর্তন অবশ্যই উৎক্রমনীয় পথে হইবে। কোন ক্ষেত্রে কোন একটি দশা স্বাভাবিকভাবে দুঃস্থিত আভ্যন্তরীণ সাম্যাবস্থায় (metastable internal equilibrium) থাকিলে ঐ অবস্থা-পরিবর্তন-জনিত বিক্রিয়ায় অতি শীতলীকৃত দুঃস্থিত সাম্যাবস্থা (frozen metastable equilibrium) বিঘ্নিত হওয়া সম্ভব। যদি উহা বিঘ্নিত না হয় তবে সেই পরিবর্তন উৎক্রমনীয় পরিবর্তন এবং পক্ষান্তরে উহা বিঘ্নিত হইলে সেই পরিবর্তন অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন বিবেচিত হইবে। সেই কারণে তাপ-উপপাদ্যের সঠিক প্রতিবেদন হইবে—

আভ্যন্তরীণ সাম্যে থাকা দুইটি অবস্থার মধ্যে সমোষ্ণ পরিবর্তনে (for any isothermal process involving only phases in internal equilibrium)—

$$\underset{T \to 0}{\text{Lt.}} \; \Delta S = 0$$

অন্যভাবে বলা যায়—'অতি শীতলীকৃত দুঃস্থিত সাম্যাবস্থায় থাকিবার সময় কোন সমোষ্ণ পরিবর্তনে যদি ঐ অবস্থা বিঘ্নিত না হয় তবে (when any phase is in the frozen metastable equilibrium, and if the process does not disturb this frozen equilibrium) সেক্ষেত্রে

$$\underset{T \to 0}{\text{Lt.}} \; \Delta S = 0.$$

চাপ বা আয়তনের তারতম্য, চৌম্বকক্ষেত্রে প্রাবল্যের হ্রাস-বৃদ্ধি, সাধারণভাবে বাহ্যিক স্থিতিমাপে (external parameters) তারতম্যের সঙ্গে জড়িত প্রত্যেকটি সম্ভাব্য পরিবর্তনকে উপরোক্ত প্রতিবেদনে তাপ-উপপাদ্যের অন্তর্ভুক্ত করা হইয়াছে। আভ্যন্তরীণ সাম্য বজায় থাকে এরূপ রাসায়নিক বিক্রিয়াতেও

তাপ-উপপাদ্যের যাথার্থ্য স্বীকৃতি পাইয়াছে। কেবলমাত্র দুঃস্থিত সাম্যাবস্থায় রাসায়নিক বিক্রিয়াকে তাপ-উপপাদ্যের গণ্ডীর বাহিরে রাখা হইয়াছে।

14·4. তাপ-উপপাদ্যের কয়েকটি সিদ্ধান্ত (Results from Nernst Heat Theorem) :

$$\text{(I)}\quad S(A)=\int_0^T \frac{C_R(T)dT}{T}$$

উপরের সমীকরণে $C_R(T)-R$ উৎক্রমনীয় পথে তন্ত্রের তাপগ্রাহিতা নির্দেশ করে—ইহা স্থির আয়তনে তাপগ্রাহিতা C_v অথবা স্থির চাপে তাপ-গ্রাহিতা C_p যে-কোনটিই হইতে পারে।

$$\underset{T\to 0}{\text{Lt.}}\ S(A)=0\ ;\ \text{সুতরাং}\ \underset{T\to 0}{\text{Lt.}}\ C_p=0,\ \text{এবং}\ \underset{T\to 0}{\text{Lt.}}\ C_v=0$$

এই সিদ্ধান্ত অবশ্যই কেবলমাত্র বিশুদ্ধ কেলাসের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য।

(II) সংজ্ঞা অনুসারে, হেল্‌মহোৎজ অপেক্ষক $F=U-TS$

গিব্‌সের অপেক্ষক $G=H-TS$

$S(T=0)=0$ এবং সেই কারণে, $F_0=U_0$, এবং $G_0=H_0$

(III) তৃতীয় সূত্রের একটি মূল্যবান অনুসিদ্ধান্ত হইল—পরম শূন্যে আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক ও চাপ-প্রসারণ-গুণাংক দুই-ই শূন্য হইবে।

$$\text{সংজ্ঞানুসারে}\ V\gamma_p=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

[ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ]

$$\therefore\quad V\gamma_p=-\frac{\partial}{\partial P}\int_0^T \frac{C_p}{T}dT=-\int_0^T \frac{\partial}{\partial P}\frac{C_p}{T}dT \cdots(14{\cdot}12)$$

$P=$ ধ্রুবক এইরূপ একটি পথে সমাকলটি করা হইবে। সমীকরণ (9·15)-এ আমরা দেখিয়াছি,

$$\frac{\partial}{\partial P}C_p=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

$$V\gamma_p=\int_0^T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dT=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_{T=0}\quad \cdots\quad (14{\cdot}13)$$

$$\text{অতএব}\ \underset{T\to 0}{\text{Lt.}}\ \gamma_p=0$$

$$\text{একই ভাবে প্রমাণ করা যায় যে,}\ \underset{T\to 0}{\text{Lt.}}\ \gamma_v=0$$

14·5. পরিসংখ্যান ও তাপ-উপপাদ্য (Statistical Interpretation of Heat Theorem) :

প্রত্যেকটি তাপগতীয় তন্ত্রই অসংখ্য কণার সমষ্টি। বিভিন্ন কণার অবস্থান ও গতিবেগ পৃথক্ হইয়া থাকে। কণাগুলির প্রত্যেকের অবস্থা নির্দেশ করিতে পারিলে তবেই আণবীক্ষণিক বর্ণনাটি সম্পূর্ণ হয়। নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থার একাধিক আণবীক্ষণিক বর্ণনা সম্ভব। অর্থাৎ নির্দিষ্ট চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার একটি অবস্থার জন্য বিভিন্ন আণবীক্ষণিক অবস্থা অনুমান করা যায়। নির্দিষ্ট চাক্ষুষ বা বাহ্যিক অবস্থাটির জন্য যতগুলি পৃথক্ আণবীক্ষণিক অবস্থা সম্ভব, সেই সংখ্যাকে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (thermodynamic probability) বলা হয়।

বোল্‌ৎজ্‌মানের চিন্তাসূত্র অনুসরণ করিয়া প্ল্যাঙ্ক প্রমাণ করেন যে, এন্ট্রপি S ও তাপগতীয় সম্ভাব্যতা P এর মধ্যে সম্পর্ক

$$S = K \ln P$$

K বোল্‌ৎজ্‌মানের ধ্রুবক। এক্ষণে প্রশ্ন হইল, কিভাবে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব করিব ? পরবর্তী পরিচ্ছেদে এই সম্পর্কে বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

$T = 0$ এই অবস্থায় $S = 0$ এবং প্ল্যাঙ্কের সমীকরণ অনুসারে ঐ সময় $P = 1$। পরিসংখ্যান দৃষ্টিভঙ্গীতে তাপ-উপপাদ্যের ব্যাখ্যা করিলে অর্থ দাঁড়ায় এই যে—শূন্য ডিগ্রী কেল্‌ভিন উষ্ণতায় কণাগুলির জন্য একটি মাত্র গতীয় অবস্থা-ই নির্দিষ্ট—ঐ অবস্থাটি হইতেছে অবম শক্তির অবস্থা (ground state)। অবম শক্তি অবস্থার একাধিক গতীয় অবস্থা (degeneracy in the lowest energy state) থাকিলেও সেই সংখ্যা কখনই খুব বেশী নয়। এই সকল ক্ষেত্রে নের্নস্ট-এর সূত্র হইতে বিচ্যুতি খুবই সামান্য। এই কারণে তাপ-উপপাদ্যকে অনেক ক্ষেত্রেই পরিসাংখ্যিক সূত্র বলা হয়।

প্রশ্নমালা

1. নের্নস্টের তাপ-উপপাদ্যকে সঠিকভাবে বিবৃত কর। ঐ সম্পর্কে প্ল্যাঙ্কের সিদ্ধান্ত কি ? নের্নস্ট ও প্ল্যাঙ্কের সিদ্ধান্ত সর্বতোভাবে গ্রহণযোগ্য কি ? এক্ষেত্রে ব্যাপকতর সিদ্ধান্ত কি ?

2. তৃতীয় সূত্রকে বিবৃত কর এবং ঐ সূত্রের সাহায্যে নের্নস্টের তাপ-উপপাদ্যকে প্রমাণ কর।

3. নের্নস্টের তাপ-উপপাদ্যের সিদ্ধান্তকে সঠিকভাবে বুঝাইয়া বল। প্ল্যাঙ্কের সিদ্ধান্তের গুরুত্ব আলোচনা কর।

তাপ-উপপাদ্যের সাহায্যে প্রমাণ কর :

$$\text{(i)} \quad \underset{T \to 0}{\text{Lt}} \; C_v = 0.$$

$$\text{(ii)} \quad \underset{T \to 0}{\text{Lt}} \; \gamma_p = 0 \text{ ও } \underset{T \to 0}{\text{Lt.}} \; \gamma_v = 0$$

পঞ্চদশ পরিচ্ছেদ

পরিসংখ্যান তাপগতিতত্ত্ব

(Statistical Thermodynamics)

15·1. ভূমিকা (Introduction) :

প্রত্যেকটি চাক্ষুষ বস্তু বা তন্ত্র (macroscopic system) বস্তুতঃ অসংখ্য অণু, পরমাণু ও আয়নের সমষ্টি। এক গ্রাম-অণু ভরের কোন বস্তুতে অণু সংখ্যা $\sim 10^{23}$ এবং এক্ষেত্রে বলবিদ্যার সঠিক ও সার্বিক প্রয়োগ অত্যন্ত দুরূহ কাজ। প্রথম পরিচ্ছেদে এ সম্পর্কে উল্লেখ করা হইয়াছে। প্রত্যেকটি তন্ত্রেরই কতকগুলি ধর্ম আছে—যেমন—চাপ, উষ্ণতা, আন্তর-শক্তি, এনট্রপি ইত্যাদি,—এগুলিকে উহার চাক্ষুষ বা বাহ্যিক ধর্ম বলা হয়। পক্ষান্তরে যে-সকল উপাদানের সাহায্যে বস্তু তৈয়ারী হইয়াছে, সেই উপাদান কণাগুলির নিজস্ব ধর্ম, যেমন উহাদের অবস্থান, ভর-বেগ, শক্তি ইত্যাদি তন্ত্রের আণবীক্ষণিক ধর্ম (microscopic properties)। বিচ্ছিন্ন অবস্থামাত্রেই তন্ত্রের স্থিতাবস্থা এবং ঐ সময়ে বাহ্যিক ধর্মগুলির মান নির্দিষ্ট থাকে এবং সমাবেশের বিভিন্ন অংশে উহা সমান হয়। যেমন, মনে করা যাক, একই গতিবেগের কতকগুলি অণুকে একটি আবদ্ধ পাত্রের মধ্যে রাখা হইয়াছে। প্রথম দিকে অণুগুলি পাত্রের মধ্যে কোন অংশে বেশী সংখ্যায় এবং কোন অংশে কম সংখ্যায় জমায়েত হইতে পারে। কিন্তু কিছুক্ষণের মধ্যেই নিজেদের মধ্যে সংঘর্ষের ফলে একইভাবে কণাগুলির বণ্টন হয়—অর্থাৎ ঐ অবস্থায় সর্বত্র একই আয়তনে একই সংখ্যক অণু থাকে বা প্রত্যেক স্থানে ঘনত্ব সমান হয়। অন্য দিকে পরস্পরের মধ্যে শক্তি বিনিময়ের ফলে বিভিন্ন গতিবেগ লইয়া যে-অণুগুলি বাহির হয় সাম্যাবস্থায় তাহারা ম্যাক্সওয়েল-বোল্‌ৎজ্‌মানের বেগ-বণ্টন-সূত্র অনুসরণ করে। দেখা গেল, তন্ত্রের বাহ্যিক অবস্থার সঙ্গে উহার আণবীক্ষণিক অবস্থার যোগাযোগ রহিয়াছে।

পদার্থের বাহ্যিক ধর্ম পর্যালোচনা করিবার একটি পদ্ধতি দেখিয়াছি সনাতন তাপগতিতত্ত্ব বা classical thermodynamics ; দ্বিতীয় পদ্ধতিটি হইতেছে পরিসংখ্যান বলবিদ্যা (statistical mechanics) বা পরিসংখ্যান তাপগতিতত্ত্ব (statistical thermodynamics)। সনাতন তাপগতি-তত্ত্বের আলোচনা কেবলমাত্র পদার্থের বাহ্যিক ধর্মের মধ্যে সীমাবদ্ধ রাখা হইয়াছে, তন্ত্রের আণবীক্ষণিক ধর্মের কোন উল্লেখ করা হয় নাই। সনাতন তাপগতি-

তন্ত্রের একটি ত্রুটি হইতেছে যে, কোন অবস্থাতেই আন্তর-শক্তি, এন্ট্রপি ইত্যাদি বাহ্যিক ধর্মগুলি নির্দিষ্ট ভাবে জানা সম্ভব নয়—তন্ত্র কেবল মাত্র এক সাম্যাবস্থা হইতে অন্য একটি সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হইলে তবেই এই পরিবর্তন জানা যায়.।

পরিসংখ্যান তাপগতিতত্ত্বে বলবিদ্যা ও পরিসংখ্যানের সাহায্যে তন্ত্রের বাহ্যিক ধর্মকে উহার আণবীক্ষণিক ধর্মের আলোকে ব্যাখ্যা করা হইবে। অসংখ্য কণা সমাবেশে উহাদের প্রত্যেকের উপর লব্ধি বল ধরিয়া লইলেও সময়ের সঙ্গে উহাদের প্রত্যেকটির অবস্থান ও গতিবেগ নির্ধারণ করা অত্যন্ত দুরূহ কাজ। উপরন্তু কোন একটি কণার উপর অন্যান্য কণার লব্ধি-বল (resultant force) হিসাব করাও সম্ভব নয়। এই সকল কারণে কেবলমাত্র বলবিদ্যার সাহায্যে অণু সমাবেশে প্রত্যেকটি অণুর শক্তি ও ভরবেগ এবং এইভাবে উহাদের গড় হিসাব করা অসম্ভব। পরিসংখ্যান বিদ্যায় ইহা সম্ভব। এখানে প্রথমেই একটি গড় অবস্থা ধরিয়া লইয়া ঐ অবস্থায় কণা থাকিবার সম্ভাব্যতা হিসাব করা হয়। পরিসংখ্যান সম্পর্কিত আলোচনায় 'সম্ভাব্যতা' শব্দটি বিশেষ অর্থবহ ও তাৎপর্যপূর্ণ। পরবর্তী অনুচ্ছেদে এই বিষয়ে বিশদ আলোচনা করা হইল।

15·2. সম্ভাব্যতা সম্পর্কে গাণিতিক আলোচনা (Probability Concept, and Calculus of Probability) :

যদি মোট n-সংখ্যক বারের মধ্যে কেবলমাত্র m-সংখ্যক বার কোন একটি বিশেষ ঘটনা ঘটে, তবে ঐ বিশেষ ঘটনাটি অনুষ্ঠিত হওয়ার সম্ভাব্যতা হইবে m/n। এক্ষেত্রে অবশ্য প্রত্যেকটি ঘটনা সমান সম্ভাবনাপূর্ণ অনুমান করা হইতেছে। অন্যভাবে বলা যায় যে, $(a+b)$ সংখ্যক পরীক্ষার মধ্যে কোন একটি ঘটনা (result) যদি a-সংখ্যক বার সম্ভব হয়, তবে ঐ বিশেষ ঘটনাটি ঘটিবার ও না-ঘটিবার সম্ভাব্যতা যথাক্রমে $a/(a+b)$ ও $b/(a+b)$। কোন ঘটনা হয় সম্ভব নতুবা সম্ভব নয় এবং সেই কারণে 'হ্যাঁ' ও 'না' এই দুই সম্ভাব্যতার যোগফল অবশ্যই এক (1) হইবে।

একটি উদাহরণ হইতে উপরের সংজ্ঞাটিকে বুঝা যাক। একটি মুদ্রাকে উপরের দিকে নিক্ষেপ করিলে মাটিতে পড়িবার পর উহার 'হেড্‌' অথবা 'টেল্' (head or tail) যে-কোন একটি পৃষ্ঠ উপরের দিকে থাকিতে পারে। পরীক্ষাটি কয়েক বার মাত্র করা হইলে এমন হইতে পারে যে, প্রতিবারই

'হেড্' অথবা প্রতিবারই 'টেল্' উপরে থাকে। কিন্তু এই পরীক্ষা অনেকবার করা হইলে দেখা যাইবে যে, সমান সংখ্যক ক্ষেত্রে 'হেড্' ও 'টেল্' উপরের দিকে রহিয়াছে। এক্ষেত্রে 'হেড্' উপরে থাকার সম্ভাব্যতা 1/2 এবং 'টেল্' উপরে থাকার সম্ভাব্যতাও 1/2। আবার একটি লুডোর ছক্কাকে নিক্ষেপ করিলে উহার ছয়টি পৃষ্ঠের যে-কোন একটি পৃষ্ঠ উপরের দিকে থাকিবে। ছয়টি পৃষ্ঠের প্রত্যেকটি পৃষ্ঠ উপরে থাকার সম্ভাবনাই সমান—এই কারণে একটি ফোঁটা দ্বারা চিহ্নিত পৃষ্ঠ উপরে থাকার সম্ভাব্যতা 1/6। একই কারণে দুইটি ফোঁটা অথবা পাঁচটি ফোঁটা দ্বারা চিহ্নিত পৃষ্ঠ উপরে থাকার সম্ভাব্যতাও 1/6। এই ধরনের কোন ঘটনার সম্ভাব্যতাকে নিরপেক্ষ ঘটনার সম্ভাব্যতা বা কেবল মাত্র নিরপেক্ষ-সম্ভাব্যতা (probability of an independent event or simply independent probability) বলা হইবে। দুই বা ততোধিক ঘটনা একই সঙ্গে অনুষ্ঠিত হওয়ার সম্ভাব্যতাকে যৌথ-সম্ভাব্যতা (joint probability or probability of a composite event) বলা হয়। উদাহরণের সাহায্যে কয়েকটি বিশেষ ক্ষেত্রে নিরপেক্ষ-সম্ভাব্যতা ও যৌথ-সম্ভাব্যতা হিসাব করিয়া উহাদের মধ্যে যে সম্পর্ক তাহা স্থির করা গেল।

মনে করি, দুইটি ভিন্ন ধরনের মুদ্রাকে নিক্ষেপ করা হইয়াছে। প্রত্যেকটি ক্ষেত্রেই হয় 'হেড্' না হয় 'টেল্' উপরে থাকিবে। প্রথম মুদ্রার 'হেড্' অথবা 'টেল্' উপরে থাকার সঙ্গে দ্বিতীয় মুদ্রার 'হেড্' বা 'টেল্' উপরে থাকার কোন সম্পর্ক নাই। প্রত্যেকটি ঘটনাই এক একটি নিরপেক্ষ ঘটনা। প্রথম মুদ্রাটির 'হেড্' উপরে থাকিবার সম্ভাব্যতা 1/2 এবং দ্বিতীয় মুদ্রাটির 'হেড্' উপরে থাকিবার সম্ভাব্যতাও 1/2। মুদ্রা-দুইটিকে একত্রে চিন্তা করিলে উহাদের নিম্নবর্ণিত বিন্যাসের যে-কোন একটিতে পাওয়া যাইবে—

$$h_1h_2,\ h_1t_2,\ t_1h_2 \text{ ও } t_1t_2$$

প্রথম মুদ্রাটির 'হেড্' উপরে এবং দ্বিতীয় মুদ্রাটির 'টেল্' উপরে বুঝাইতে h_1t_2 লেখা হইয়াছে। অনুরূপভাবে প্রত্যেকটি বর্ণনার ব্যাখ্যা করিতে হইবে। লক্ষ্য করা যায় যে, বিভিন্ন বিন্যাসের বর্ণনা দিতে $(h_1+t_1)(h_2+t_2)$ গুণফলের পদগুলিকে ব্যবহার করা হইয়াছে। মুদ্রা-দুইটিকে ঐ চারিটি বিন্যাসের যে-কোন একটিতে পাইবার সম্ভাব্যতাকে ঐ বিন্যাসের যৌথ-সম্ভাব্যতা বলিব। চারিটি বিন্যাসের যে-কোনটিতে মুদ্রা-দুইটিকে পাইবার সম্ভাবনা সমান ধরিলে একই সঙ্গে দুইটি মুদ্রার 'হেড্' উপরে থাকিবার সম্ভাব্যতা 1/4। লক্ষ্য করা যায় যৌথ-সম্ভাব্যতা $1/4 = 1/2 \times 1/2$ (নিরপেক্ষ সম্ভাব্যতার গুণফল)।

তিনটি মুদ্রা লইয়া একই পরীক্ষা করিলে উহাদের নিম্নবর্ণিত আটটি বিন্যাসের যে-কোন একটিতে দেখিতে পাইব। এই বিন্যাসগুলির বর্ণনা হইতেছে—

$h_1h_2h_3$, $h_1h_2t_3$, $h_1t_2h_3$, $h_1t_2t_3$, $t_1h_2h_3$, $t_1h_2t_3$, $t_1t_2h_3$ ও $t_1t_2t_3$। বিন্যাসগুলির বর্ণনা দিতে $(h_1+t_1)(h_2+t_2)(h_3+t_3)$— এই গুণফলের বিভিন্ন পদগুলিকে লওয়া হইয়াছে। উপরে বর্ণিত বিন্যাসগুলির প্রত্যেকটি সমান সম্ভাবনাপূর্ণ ধরিলে একই সঙ্গে তিনটি মুদ্রার 'হেড্' উপরে থাকিবার সম্ভাব্যতা [যৌথ-সম্ভাব্যতা] হইবে $1/8 = 1/2 \times 1/2 \times 1/2$— যৌথ-সম্ভাব্যতা হইবে ঘটনার সঙ্গে জড়িত আংশিক ঘটনাগুলির নিরপেক্ষ-সম্ভাব্যতার গুণফলের সমান।

W_A ও W_B দুইটি পৃথক্ ঘটনার নিরপেক্ষ-সম্ভাব্যতা হইলে ঘটনা-দুইটি একত্রে ঘটিবার সম্ভাব্যতা (যৌথ-সম্ভাব্যতা) W হইবে,

$$W = W_A . W_B$$

মোট সম্ভাব্যতা 1 ধরিয়া সম্ভাব্যতা স্থির করিবার যে পদ্ধতিটি উপরে আলোচনা করা হইল তাহাকে গাণিতিক সম্ভাব্যতা (mathematical probability) বলা হইবে। মোট সম্ভাব্যতা একের (1) পরিবর্তে অন্য যে-কোন সংখ্যা হইতে পারে। মুদ্রাগুলিকে একই ধরনের চিন্তা করিলে এই বিষয়ে আলোকপাত করা সহজ হইবে। দুইটি মুদ্রা একই ধরনের হইলে বিন্যাসগুলি হইবে—

$$hh,\ ht,\ th \text{ ও } tt$$

একই ধরনের মুদ্রা থাকায় দ্বিতীয় ও তৃতীয় বিন্যাসকে চাক্ষুষ বিচারে পৃথক্‌ভাবে দেখা সম্ভব নয়। অর্থাৎ একটি 'হেড্' ও একটি 'টেল্' উপরে এই চাক্ষুষ অবস্থাটির জন্য দুইটি আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব। একই ধরনের দুইটি মুদ্রার জন্য মোট চাক্ষুষ অবস্থার সংখ্যা হইবে দ্বিপদ-বিস্তৃতি (binomial expansion) $(h+t)^2 = h^2 + 2ht + t^2$-এ মোট যতগুলি পদ থাকে তাহার সমান এবং ঐ পদগুলির সহগ (coefficient) দ্বারা বিভিন্ন চাক্ষুষ অবস্থার গুরুত্ব (weight of different macro-states) স্থির হইবে। সাধারণ ভাবে কোন চাক্ষুষ বা বাহ্যিক অবস্থা যতগুলি আণবীক্ষণিক বিন্যাসের ফলে সম্ভব সেই সংখ্যাটিকে ঐ চাক্ষুষ অবস্থার তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (thermodynamic probability) বলে। তাপগতীয় সম্ভাব্যতা নির্দেশ করিতে

আমরা P অক্ষরটি ব্যবহার করিব। তাপগতীয় সম্ভাব্যতা সকল সময়ে পূর্ণ সংখ্যা, কিন্তু গাণিতিক সম্ভাব্যতা একটি ভগ্নাংশ মাত্র। যেমন উভয় মুদ্রার 'হেড্' উপরে থাকিবার গুরুত্ব বা তাপগতীয় সম্ভাব্যতা 1। উভয় মুদ্রার 'টেল্' উপরে অবস্থাটির জন্য ঐ একই তাপগতীয় সম্ভাব্যতা। কিন্তু একটির 'হেড্' ও অন্যটির 'টেল্' উপরে অবস্থার তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হইবে 2। এক্ষেত্রে বিভিন্ন চাক্ষুষ অবস্থার মোট তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হইবে 4; কিন্তু মোট গাণিতিক সম্ভাব্যতা 1। সাধারণভাবে বলা যায় যে, কোন একটি তন্ত্রে চাক্ষুষ অবস্থা r-এর জন্য যদি P_r সংখ্যক আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব হয়, তবে উহার তাপগতীয় সম্ভাব্যতা P_r ও গাণিতিক সম্ভাব্যতার W_r-এর মধ্যে সম্পর্ক—

$$W_r = P_r/\Sigma P_r$$

দুইটি মুদ্রার ক্ষেত্রে উভয়েরই 'হেড্' অথবা 'টেল্' উপরে থাকিবার গাণিতিক সম্ভাব্যতা,

$$W_{hh} = W_{tt} = \frac{1}{1+1+2} = 1/4$$

কিন্তু একটির 'হেড্' ও একটির 'টেল্' উপরে থাকিবার গাণিতিক সম্ভাব্যতা হইতেছে—

$$W_{th} = \frac{2}{1+1+2} = 1/2$$

লক্ষ্য করা যায়, যে চাক্ষুষ অবস্থায় 'হেড্' ও 'টেল্'-এর সংখ্যা সমান তাহাই সর্বাধিক সম্ভাবনা পূর্ণ (most probable state)। একই ধরনের তিনটি মুদ্রাকে চিন্তা করিলে চাক্ষুষ অবস্থাগুলি হইবে,

$$hhh\ ;\ ttt\ ;\ hht\ ;\ \text{ও}\ htt$$

সম্ভাব্য অবস্থার সংখ্যা (number of macro states) হইবে $(h+t)^3$ বিস্তৃতিতে মোট যতগুলি পদ থাকে তাহার [অর্থাৎ, $3+1=4$] সমান। ঐ বিস্তৃতিতে অবস্থা-নির্দেশক যে-কোন একটি পদের সহগ হইবে ঐ চাক্ষুষ অবস্থাটির তাপগতীয় সম্ভাব্যতা বা গুরুত্ব। তিনটি মুদ্রার 'হেড্' অথবা 'টেল্' একত্রে উপরে থাকিবার তাপগতীয় সম্ভাব্যতা 1; কিন্তু দুইটি মুদ্রার একই দিক উপরে এবং তৃতীয় মুদ্রার অন্য দিক উপরে (অর্থাৎ *hht* ও

tth) এরূপ প্রত্যেকটি চাক্ষুষ অবস্থার তাপগতীয় সম্ভাব্যতা 3 এবং সম্ভাব্য বিন্যাসগুলির মোট তাপগতীয় সম্ভাব্যতা 8। প্রথম দুইটি চাক্ষুষ অবস্থার প্রত্যেকটির গাণিতিক সম্ভাব্যতা $\frac{1}{8}$ এবং শেষ দুইটির গাণিতিক সম্ভাব্যতা হইতেছে $\frac{3}{8}$ এবং বিন্যাসগুলির মোট গাণিতিক সম্ভাব্যতা 1। লক্ষ্য করা যায় যে, বিজোড় সংখ্যক মুদ্রা লইলে 'হেড্' উপরে এবং 'টেল্' উপরে মুদ্রার সংখ্যা কখনই সমান হইতে পারে না। যে অবস্থায় ইহাদের অন্তর সবচেয়ে কম, সেই অবস্থাই সবচেয়ে বেশী সম্ভাবনাপূর্ণ।

সাধারণভাবে একই ধরনের n সংখ্যক মুদ্রা লইয়া সৃষ্ট চাক্ষুষ অবস্থাগুলিকে $(h+t)^n$ দ্বিপদ বিস্তৃতির বিভিন্ন পদগুলির সাহায্যে বর্ণনা করা যায়। এই বিস্তৃতির পদগুলি হইতেছে—

$$(h+t)^n = h^n + {}^nC_1 h^{n-1} t + \cdots + {}^nC_r \ h^{n-r} t^r + \cdots + t^n$$

যে চাক্ষুষ অবস্থাতে r সংখ্যক 'হেড্' (অথবা 'টেল্') উপরে এবং $n-r=s$ সংখ্যক 'টেল্' (অথবা 'হেড্') উপরে তাহার জন্য ${}^nC_r = \frac{n!}{r!(n-r)!}$ আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব। অর্থাৎ $h^s t^r$ এবং $h^r t^s$ এই চাক্ষুষ অবস্থা-দুইটির প্রত্যেকটির গুরুত্ব বা উহাদের তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হইবে,

$$P_r = {}^nC_r = \frac{n!}{r!\,s!} \quad [\, s = n - r \,]$$

ঐ বিন্যাসের গাণিতিক সম্ভাব্যতা—

$$W_r = \frac{{}^nC_r}{\Sigma\, {}^nC_r} = \frac{n!}{2^n\, r!\, s!} \quad [\because \ \Sigma\, {}^nC_r = (1+1)^n = 2^n]$$

15·3. বোল্ৎজ্‌মানের সূত্র ও এনট্রপির সংজ্ঞা (Boltzmann relation and definition of entropy) :

বোল্ৎজ্‌মানের সূত্র হইতেই পরিসংখ্যান তাপগতিতত্ত্বের সূত্রপাত। বাহ্যিক ধর্ম এনট্রপি ও আণবীক্ষণিক বিন্যাসের সম্পর্ক এই সূত্রের আলোচ্য বিষয়। তাপগতিতত্ত্বে আমরা দেখিয়াছি, বিচ্ছিন্ন তন্ত্র সকল সময় সর্বোচ্চ এনট্রপীয় অবস্থায় পৌঁছাইতে চেষ্টা করে। নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় সর্বোচ্চ এনট্রপীয় অবস্থাই হইতেছে বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের সাম্যাবস্থা। অন্য যে-কোন অবস্থায় এনট্রপি সাম্যাবস্থার এনট্রপির চেয়ে কম। পক্ষান্তরে কণাগুলি নিজেদের মধ্যে

সর্বাধিক বিশৃঙ্খলাপূর্ণ অবস্থায় পৌঁছাইলে তবেই সাম্যাবস্থা সৃষ্টি হইবে। সমাবেশের বিশৃঙ্খলাকে 'সম্ভাব্যতার' হিসাবে বুঝানো যাইতে পারে। যেমন আগের উদাহরণে সব কয়েকটি মুদ্রার 'হেড্' বা 'টেল্' একদিকে অবস্থা-দুইটি হইতেছে সর্বাধিক শৃঙ্খলাপূর্ণ অবস্থা এবং এই দুই অবস্থার সম্ভাব্যতা সবচেয়ে কম। অন্যদিকে জোড় সংখ্যক মুদ্রার ক্ষেত্রে একই সংখ্যায় 'হেড্' ও 'টেল্' (বিজোড় সংখ্যক মুদ্রার ক্ষেত্রে উহাদের অন্তর যখন 1) অবস্থাটি হইতেছে সবচেয়ে বিশৃঙ্খলাপূর্ণ অবস্থা এবং এই অবস্থার সম্ভাব্যতা সবচেয়ে বেশী। এই কারণে বলা যায়—সর্বাধিক সম্ভাবনাপূর্ণ অবস্থাই তন্ত্রের সাম্যাবস্থা। নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতার মধ্যে এই অবস্থায় এনট্রপি সর্বোচ্চ মানে পৌঁছায়।

এই সকল কারণে অনুমান করা যায় যে, বাহ্যিক ধর্ম এনট্রপি ও আণবীক্ষণিক বিন্যাস সংখ্যা বা সম্ভাব্যতার মধ্যে একটি সম্পর্ক রহিয়াছে, অর্থাৎ $S = f(W)$। বোল্ৎজ্‌মান প্রমাণ করেন

$$S = f(W) = k \ln W \qquad \cdots \qquad (15\cdot1)$$

$k = \frac{R}{N}$ হয় বোল্ৎজ্‌মানের ধ্রুবক [7·8 অনুচ্ছেদ দ্রষ্টব্য]। সনাতন তাপগতিতত্ত্বে কেবলমাত্র সাম্যাবস্থায় এনট্রপির সংজ্ঞা দেওয়া হইয়াছে এবং ঐ কারণে বোল্ৎজ্‌মানের সমীকরণে W-কে নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় সর্বাধিক সম্ভাব্যতা (maximum probability) ধরিতে হইবে।

বোল্ৎজ্‌মানের সমীকরণে W তাপগতীয় সম্ভাব্যতা অথবা গাণিতিক সম্ভাব্যতা এই দুইয়ের মধ্যে যে-কোনটি হইতে পারে। এই কারণে দুইটি হিসাবে একই অবস্থার জন্য এনট্রপির দুইটি পৃথক্ মান পাওয়া যায়। প্রকৃতপক্ষে এই ত্রুটি সনাতন তাপগতিতত্ত্বের কাঠামোর মধ্যেই অন্তর্নিহিত রহিয়াছে। সনাতন তাপগতিতত্ত্বে এনট্রপি কোন অবস্থাতেই সঠিকভাবে জানা সম্ভব নয়—কেবলমাত্র দুইটি অবস্থার মধ্যে এনট্রপির পরিবর্তন জানা যায়। বোল্ৎজ্‌মানের সমীকরণ হইতে

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} \qquad \cdots \qquad (15\cdot2)$$

লক্ষ্য করিব যে, যে-কোন হিসাবেই $\frac{W_2}{W_1}$ অনুপাতটি নির্দিষ্ট।

একটি উদাহরণের সাহায্যে উপরের সমীকরণটির তাৎপর্য বিশ্লেষণ করা যাক। মনে করি, V আয়তনের একটি বাক্সকে সমান আয়তনের চারটি প্রকোষ্ঠে ভাগ করা হইয়াছে। প্রকোষ্ঠগুলি 1, 2, 3, 4 সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত হইল। চারটি বলকে 3 ও 4 লেখা প্রকোষ্ঠ-দুইটিতে রাখিতে হইবে। বিভিন্ন উপায়ে ইহা সম্ভব। যেমন, দুইটি প্রকোষ্ঠের প্রত্যেকটিতে দুইটি করিয়া বল ${}^4C_2=6$ উপায়ে রাখা সম্ভব। বল-চারটিকে চারটি প্রকোষ্ঠে মোট $4^4=256$ উপায়ে সাজানো যায় (বলগুলির প্রত্যেকটির স্বাতন্ত্র্য চিহ্ন রহিয়াছে)। সুতরাং ঐ প্রকোষ্ঠদ্বয়ে দুইটি করিয়া বল রাখিবার গাণিতিক সম্ভাব্যতা হইবে $\frac{6}{256}$। প্রকোষ্ঠ-দুইটিকে 4টি বলের সাহায্যে অন্য যে-কোন উপায়েই সাজানো যাক না কেন, তাহার গাণিতিক সম্ভাব্যতা আরও কম হইবে। যেমন একটি প্রকোষ্ঠে তিনটি বল এবং অন্যটিতে একটিমাত্র বল রাখিবার কথা চিন্তা করা যাক। চারটি ভিন্ন উপায়ে ইহা সম্ভব এবং এই অবস্থাটির গাণিতিক সম্ভাব্যতা $\frac{4}{256}$। এক্ষেত্রে $W_1=\frac{6}{256}$ হইতেছে ঐ নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতার মধ্যে (চারটি বলকে দুইটি প্রকোষ্ঠে রাখিতে হইবে) সবচেয়ে বেশী সম্ভাবনাপূর্ণ অবস্থা।

অন্য একটি চাক্ষুষ অবস্থার কথা চিন্তা করা যাক। এই সময় বল-চারটি বাক্সের মধ্যে যে-কোন ভাবে আছে। প্রত্যেক প্রকোষ্ঠে একটি করিয়া বল $4!=24$ উপায়ে থাকিতে পারে। এই অবস্থার গাণিতিক সম্ভাব্যতা $\frac{4!}{256}$। চারটি বলকে চারটি প্রকোষ্ঠে অন্য যে-কোন উপায়েই সাজানো যাক না কেন, তাহার গাণিতিক সম্ভাব্যতা আরও কম হইবে। এক্ষেত্রে সর্বাধিক সম্ভাবনাপূর্ণ অবস্থার গাণিতিক সম্ভাব্যতা

$$W_2=\frac{4!}{256}$$

এই দুইটি অবস্থার মধ্যে এনট্রপির পরিবর্তন

$$S_2-S_1=k\ln\frac{W_2}{W_1}=k\ln 4$$

গাণিতিক সম্ভাব্যতার পরিবর্তে বোল্‌ৎজ্‌মানের সমীকরণে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা লিখিলে এনট্রপির ঐ একই পরিবর্তন দেখিব।

15·4. বোল্‌ৎজ্‌মানের সমীকরণে প্ল্যাঙ্কের সংযোজন (Plank's extension of Boltzmann Equation) :

বোল্‌ৎজ্‌মানের সমীকরণের সাহায্যে দুইটি সাম্যাবস্থার মধ্যে এনট্রপির পরিবর্তন হিসাব করা যায়। পৃথক্‌ভাবে কোন একটি অবস্থায় এনট্রপি হিসাব করিতে গেলে সম্ভাব্যতা হিসাব করিবার কোন্ পদ্ধতি গ্রহণ করিতে হইবে তাহা উল্লেখ করা প্রয়োজন। এই সম্পর্কে প্ল্যাঙ্কের মতামত পরিসংখ্যান তাপগতিতত্ত্বে একটি গুরুত্বপূর্ণ পদক্ষেপ।

আগের উদাহরণে আমরা দেখিয়াছি W-কে গাণিতিক সম্ভাব্যতা ধরিলে বিভিন্ন চাক্ষুষ অবস্থার জন্য মোট কতগুলি আণবীক্ষণিক বিন্যাসে সম্ভব তাহা হিসাব করিতে হয়। লক্ষ্য করা যায়, W_1 ও W_2 হিসাব করিবার সময় দুইটি ক্ষেত্রেই মোট বিন্যাস সংখ্যা 256 ধরা হইয়াছে। কিন্তু দ্বিতীয় অবস্থাটির কোন উল্লেখ না করিলে কেবলমাত্র প্রথম অবস্থাটির জন্য এই সংখ্যা হইবে 16 এবং সেজন্য গাণিতিক সম্ভাব্যতা হইবে $W_1 = 6/16$, কিন্তু দ্বিতীয় ক্ষেত্রে $W_2 = 4\,!/256$। বোল্‌ৎজ্‌মানের সমীকরণে W_1 ও W_2-র এই মান বসাইলে এনট্রপির হিসাব পাওয়া যাইবে না, কারণ

$$S_2 - S_1 \neq k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

প্ল্যাঙ্ক সর্বপ্রথম এই ইঙ্গিত দেন যে, সমীকরণ (15·1)-এ W-কে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা P ধরিয়া পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেক অবস্থাতে এনট্রপি হিসাব করিলে এই অসুবিধা থাকিবে না। অর্থাৎ প্ল্যাঙ্কের সিদ্ধান্ত হইল—

$$S = k \ln P \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (15·3)$$

P তাপগতীয় সম্ভাব্যতা বা যতগুলি আণবীক্ষণিক বিন্যাসের ফলে চাক্ষুষ অবস্থাটি সম্ভব সেই সংখ্যা। গাণিতিক সম্ভাবতা ভগ্নাংশ মাত্র, কিন্তু তাপগতীয় সম্ভাব্যতা একটি পূর্ণ সংখ্যা। অসংখ্য অণু-পরমাণু সমাবেশে যে-কোন অবস্থাতেই P একটি খুব বড় সংখ্যা হইবে। বিভিন্ন অবস্থায় P কতকগুলি পূর্ণ সংখ্যা মাত্র। কিন্তু তৎসত্ত্বেও এনট্রপির জন্য যে-কোন মান (continuous variation of entropy) সম্ভব। বিশেষভাবে উল্লেখ করা যায় যে, নির্দিষ্ট বাধ্যবাধকতায় P-এর সর্বোচ্চ মান বসাইলে তবেই সাম্যাবস্থায় এনট্রপি জানিতে পারিব। P-এর অন্য কোন মান বসাইলে উহা সাম্যাবস্থায় এনট্রপি নির্দেশ করিবে না। লক্ষ্য করিবার বিষয় এই যে, সনাতন তাপ-

গতিতত্ত্বে কেবলমাত্র সাম্যাবস্থায় এন্‌ট্রপি চিন্তা করা হইয়াছে। পরিসংখ্যানের সাহায্যে অন্য যে-কোন অবস্থাতেও এন্‌ট্রপি জানা যাইবে।

15·5. সনাতন পরিসংখ্যানে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা নিরূপণের পদ্ধতি (Thermodynamic Probability according to Classical Statistics) :

পূর্বে দেখিয়াছি যে, n সংখ্যক মুদ্রার মধ্যে r সংখ্যকের হেড্‌ উপরে এবং $n-r=s$ সংখ্যকের 'টেল্‌' উপরে এই চাক্ষুষ অবস্থাটির জন্য যতগুলি আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব সেই সংখ্যা (তাপগতীয় সম্ভাব্যতা) হইতেছে—

$$P_r = {}^nC_r = \frac{n!}{r!\,s!} \qquad [\, s=(n-r) \,]$$

উপরের উদাহরণে মুদ্রাগুলি কেবলমাত্র দুইটি অবস্থায় থাকিতে পারে—ইহাদের মধ্যে একটি অবস্থাতে মুদ্রার সংখ্যা r এবং অন্য অবস্থাতে মুদ্রার সংখ্যা s। মুদ্রার পরিবর্তে লুডোর ছক্কা চিন্তা করিলে ছয়টি পৃষ্ঠের যে-কোন একটি উপরে থাকিবে এবং এক্ষেত্রে সম্ভাব্য অবস্থা হইবে ছয়। সাধারণভাবে q সংখ্যক সম্ভাব্য অবস্থায় n সংখ্যক উপাদানকে লইয়া যে-কোন একটি বাহ্যিক অবস্থার (macro state) জন্য কতগুলি আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব তাহা হিসাব করিতে হইবে।

মনে করি, ছয়টি বাক্সের মধ্যে পনেরোটি কণাকে বণ্টন করা প্রয়োজন হইয়াছে। অনুমান করা গেল যে, বাক্স-ছয়টি একই আয়তনের এবং আপাতদৃষ্টিতে কণাগুলি একই রকমের। কেবলমাত্র কোন বাক্সে কণা-সংখ্যার পরিবর্তন হইলে তবেই চাক্ষুষ বিচারে অবস্থার পরিবর্তন হইয়াছে বলা যায়। আণবীক্ষণিক বিচারে কণাগুলিকে পৃথক্‌ চিন্তা করা হইবে এবং ফলে দুই বা ততোধিক কণা এক বাক্স হইতে অন্য বাক্সে নিজেদের মধ্যে স্থান পরিবর্তন করিলে আণবীক্ষণিক বিচারে অবস্থার পরিবর্তন ঘটে। উপরন্তু একই বাক্সে কোন একটি কণা স্থান পরিবর্তন করিলে অথবা একই স্থানে একটি কণাকে ঘুরাইয়া বসাইলে আণবীক্ষণিক অবস্থার সূক্ষ্মতর পরিবর্তন সম্ভব। সবশেষে অনুমান করা গেল যে, একটি বাক্সে যতগুলি ইচ্ছা কণা রাখা যাইতে পারে। উপরোক্ত সর্ত সাপেক্ষে আণবীক্ষণিক বিন্যাস সংখ্যা স্থির করিবার পদ্ধতিটি হইতে 'সনাতন পরিসংখ্যানের' উৎপত্তি।

সনাতন পরিসংখ্যানের সঙ্গে কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানের মূল পার্থক্য এই যে, শেষোক্ত ক্ষেত্রে আণবীক্ষণিক বিচারেও কণাগুলি অভিন্ন বিবেচিত

হয়। কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানে যেমন বাক্সগুলিতে যতগুলি ইচ্ছা কণা থাকিতে পারে [বোস-আইনস্টাইন পরিসংখ্যান] তেমনি আবার বাক্সে একটির বেশী কণা থাকিবে না এমনও হয় [ফার্মি-ডিরাক পরিসংখ্যান]। এ সম্পর্কে পরবর্তী অনুচ্ছেদে বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে। আমরা এখানে কেবলমাত্র সনাতন পরিসংখ্যান কাঠামোতে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব করিতে চেষ্টা করিব।

অনুমান করা গেল যে, বাক্সগুলির মধ্যে কণাগুলিকে নিম্নবর্ণিত উপায়ে বণ্টন করা হইয়াছে। ইহা সমাবেশের একটি বাহ্যিক অবস্থা নির্দেশ করে। আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্পর্কে আলোচনায় অগ্রসর হওয়ার পূর্বে বাক্সগুলিকে 1, 2, 3 ··· ইত্যাদি সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত করা যাক। বাহ্যিক অবস্থাটি হইতেছে—

বাক্স (i)—1 2 3 4 5 6

কণার সংখ্যা (n_i)—3 5 2 0 2 3 ; $\sum_{i=1}^{6} n_i = 15$

এই অবস্থায় দ্বিতীয় বাক্স হইতে একটি কণাকে তৃতীয় বাক্সে এবং তৃতীয় বাক্স হইতে একটি কণাকে দ্বিতীয় বাক্সে স্থান পরিবর্তন করাইলে অবস্থার যে পরিবর্তন হয়, চাক্ষুষ বিচারে তাহা ধরা পড়ে না। কিন্তু আণবীক্ষণিক বিচারে ঐ পরিবর্তনের ফলে কণাগুলি অন্য একটি অবস্থায় গিয়া পৌঁছিয়াছে। বাক্সে কণার সংখ্যা স্থির রাখিয়া এরূপ কতগুলি পরিবর্তন সম্ভব তাহা হিসাব করিতে হইবে। এইবার কণাগুলিকেও 1, 2, 3 ··· 15 ইত্যাদি সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত করা হইল।

পূর্ব বর্ণিত চাক্ষুষ অবস্থার সঙ্গে সঙ্গতিপূর্ণ একটি আণবীক্ষণিক অবস্থার বর্ণনা হইতে পারে—

কণা—1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15

বাক্স—2, 6, 1, 2, 3, 5, 1, 2, 3, 2, 2, 6, 1, 5, 6

অন্যান্য কণাকে স্থানচ্যুত না করিয়া কেবলমাত্র 4 ও 5 সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত কণাদ্বয়কে 2 ও 3 চিহ্নিত বাক্সের মধ্যে স্থান পরিবর্তন করাইলে অন্য একটি আণবীক্ষণিক অবস্থার সৃষ্টি হয়। এই পরিবর্তনে বাক্স-দুইটিতে কণার সংখ্যা অপরিবর্তিত থাকে—ফলে ইহা একই বাহ্যিক অবস্থা নির্দেশ করে। মোট আণবীক্ষণিক অবস্থার হিসাব এই ভাবে করা যায়—

প্রথম বাক্সটিতে 3টি কণাকে রাখিতে হইবে ; 15টি কণা হইতে ইহাদের ${}^{15}C_3$ উপায়ে বাছাই করা চলে। অনুমান করা হইল যে, কণা-তিনটি বাছাই হওয়ার পর বাক্সটির অভ্যন্তরে যে-কোন দুইটি কণাকে স্থির রাখিয়া কেবল মাত্র তৃতীয় কণাটির সাহায্যে g_1-টি সূক্ষ্মতর পরিবর্তন সৃষ্টি করা চলে। এইভাবে প্রথম বাক্সের অভ্যন্তরে মোট ${}^{15}C_3 \times g_1{}^3$-টি আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব। দ্বিতীয় বাক্সে 5টি কণা রাখিবার সময় কেবলমাত্র 12টি কণাকে পাওয়া যাইবে এবং ঐ বাক্সে মোট ${}^{12}C_5 \times g_2{}^5$ আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব। এই বাক্সে প্রত্যেকটি কণার সাহায্যে g_2-টি সূক্ষ্ম পরিবর্তন হইতে পারে। এই সংখ্যা বিভিন্ন বাক্সে ভিন্ন হওয়াই স্বাভাবিক। একইভাবে তৃতীয়, চতুর্থ ··· বাক্সে কতগুলি আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব হিসাব করা যাইতে পারে। পূর্ববর্ণিত বাহ্যিক অবস্থার সঙ্গে সঙ্গতি রাখিয়া মোট আণবীক্ষণিক বিন্যাস হইবে—

$$P = {}^{15}C_3 \times g_1{}^3 \times {}^{12}C_5 \times g_2{}^5 \times {}^7C_2 \times g_3{}^2 \times {}^5C_0 \times g_4{}^0 \times {}^5C_2 \times g_5{}^2 \times {}^3C_3 \times g_6{}^3$$

অর্থাৎ তাপগতীয় সম্ভাব্যতা

$$P = \frac{15!\, g_1{}^3 g_2{}^5 g_3{}^2 g_4{}^0 g_5{}^2 g_6{}^3}{3!\,5!\,2!\,0!\,2!\,3!}$$

সাধারণভাবে,

$$P = \frac{n!\,\Pi g_i{}^{n_i}}{\Pi n_i!} \qquad \cdots \qquad (15{\cdot}4)$$

বাক্সগুলির অভ্যন্তরে আণবীক্ষণিক সূক্ষ্ম পরিবর্তন চিন্তা না করিলে—অর্থাৎ $g_1 = g_2 = \cdots = 1$ ধরিলে, তাপগতীয় সম্ভাব্যতা $P = \dfrac{n!}{\Pi n_i!}$ ··· (15·5)

এক্ষেত্রে, $\Pi n_i! = n_1!\, n_2! \cdots\cdots n_a!$

এবং $\Pi g_i{}^{n_i} = g_1{}^{n_1}\, g_2{}^{n_2} \cdots\cdots g_a{}^{n_a}$

সমীকরণ (15·4) ও (15·5) সনাতন পরিসংখ্যানের মূল সমীকরণ। এই সঙ্গে সমীকরণ, (15·1)-কে কাজে লাগাইয়া সাম্যাবস্থা স্থির করিতে পারি। স্মরণ থাকে যে, সাম্যাবস্থায় S ও P সর্বোচ্চ মানে পৌঁছাইবে।

$g_1, g_2, \cdots g_i$-কে যথাক্রমে প্রথম, দ্বিতীয়,······i-তম বাক্সের গুরুত্ব গুণিতক (weight factor) বলা হইবে।

15·6. বদ্ধ স্থানে আকর্ষণহীন স্থির কণার সাম্য বণ্টন (Equilibrium distribution of non-interacting static particles in an enclousre) :

মনে করি, কোন বদ্ধ স্থানের আয়তন V। প্রশ্ন হইল ঐ আয়তনের মধ্যে n সংখ্যক আকর্ষণহীন স্থির কণার সাম্য বণ্টন কি হইবে ? আমরা জানি সাম্য বণ্টনে তন্ত্রের এনট্রপি সবচেয়ে বেশী।

সমগ্র আয়তনটি $\Delta V_1, \ \Delta V_2, \cdots \Delta V_i, \cdots V_r$ ইত্যাতি r-সংখ্যক অংশে বা r-সংখ্যক কোষে ভাগ করা হইল। মনে করি, i-তম কোষের অভ্যন্তরে একক আয়তনে কণার সংখ্যা $\rho(i)$; এবং ঐ কোষের অভ্যন্তরে মোট কণার সংখ্যা $n_i = \rho(i) \Delta V_i$। $\rho(i) \ [i = 1, 2, \cdots r]$ প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে জানা গেলে বাহ্যিক অবস্থার বর্ণনা সম্পূর্ণ হইবে।

ধরা যাক, প্রথম, দ্বিতীয়,$\cdots r$-তম কোষে যথাক্রমে $n_1, n_2, \cdots, n_r$ সংখ্যক কণা রহিয়াছে। এই অবস্থায় কণাগুলিকে লইয়া মোট কতগুলি বিন্যাস সম্ভব তাহা জানিতে গেলে বিভিন্ন কোষের জন্য গুরুত্ব গুণিতক জানিতে হইবে। সনাতন পরিসংখ্যানে গুরুত্ব গুণিতক জানিবার কোন উপায় নাই—আমরা ধরিয়া লইব গুরুত্ব গুণিতক g_i আয়তন ΔV_i-এর সমানুপাতিক। অর্থাৎ $g_i = \alpha \Delta V_i$—এখানে α এই ধ্রুবকটি নির্দিষ্ট নয়।

সমীকরণ (15·4) হইতে আমরা লিখিতে পারি,

$$P = \frac{n! \Pi (\alpha \Delta V_i)^{n_i}}{\Pi n_i!} = \frac{n! \Pi (\Delta V_i)^{n_i}}{\Pi n_i!} \alpha^n \qquad [\because \quad \Sigma n_i = n]$$

স্টার্লিং-এর (Stirling) সূত্র* অনুযায়ী n একটি অতি বৃহৎ সংখ্যা হইলে

$$\ln \quad n! = n \ln n - n$$

---

* $\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \cdots \ln n$—এই শ্রেণীটি (series) বেধ $\Delta x = 1$ এবং উচ্চতা $h = \ln x \ (x = 1, 2, \cdots, n)$ এরূপ n সংখ্যক আয়তক্ষেত্রের মোট ক্ষেত্রফলের সমান। যদি x খুব বড় হয়, তবে $\Delta x = 1$-কে একটি অণু-রাশি চিন্তা করিতে পারি এবং সেই সময়ে এই আয়তক্ষেত্রগুলির মোট আয়তনকে একটি সমাকলের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়।

$$\therefore \ \ln n! = \int_1^n \ln x \, dx = \Big[x \ln x - x \Big]_1^n = n \ln n - n + 1$$

যেহেতু n একটি খুব বড় সংখ্যা, সেই কারণে প্রথম পদ-দুইটির অন্তর ফলের তুলনায় 1 খুবই ছোট ; এই কারণে

$$\ln n! = n \ln n - n$$

$$\text{অথবা,} \quad n! = \frac{n^n}{e^n}$$

আরও সঠিক ভাবে লিখিলে,

$$\ln n! = (n + \tfrac{1}{2}) \ln n - n + \tfrac{1}{2} \ln (2\pi)$$

লিখিলে খুব সামান্য ভুল হয়।

অথবা, $n! = n^n/e^n$

$$\therefore \quad P = \frac{n^n \Pi(\triangle V_i)^{n_i}}{\Pi n_i^{n_i}} \alpha^n \quad \cdots \quad (15{\cdot}6)$$

এই অবস্থায় এনট্রপি

$$S = kn \ln n + k\Sigma n_i \ln(\alpha \triangle V_i) - k\Sigma n_i \ln n_i$$

$$= kn \ln[\alpha n] + k\Sigma\rho(i)\triangle V_i \ln \triangle V_i - k\Sigma\rho(i)\triangle V_i \ln[\rho(i)\triangle V_i]$$

সাম্যাবস্থার সর্ত $\delta S = 0$

$$\therefore \quad -k\Sigma\triangle V_i\,\delta\rho(i) - k\Sigma\triangle V_i \ln \rho(i)\,\delta\rho(i) = 0 \cdots (15{\cdot}7)$$

কিন্তু এক্ষেত্রে, $\Sigma n_i = \Sigma\rho(i)\triangle V_i = n =$ ধ্রুবক

$$\therefore \quad \Sigma\triangle V_i\,\delta\rho(i) = 0 \quad \cdots \quad (15{\cdot}8)$$

সমীকরণ (15·8)-কে ধ্রুবক β দ্বারা গুণ করিবার পর সমীকরণ (15·7)-এর সহিত যোগ করিয়া ল'গ্রাজ (Lagrange)-এর পদ্ধতিতে* (by the method of undetermined multipliers)—

$$\Sigma\,\delta\rho(i)\,\triangle V_i[-k - k\ln\rho(i) + \beta] = 0 \quad \cdots \quad (15{\cdot}9a)$$

অথবা, $k\ln\rho(i) = \beta - k$

$$\therefore \quad \rho(i) = e^{\frac{\beta - k}{k}} = \text{ধ্রুবক} \quad \cdots \quad (15{\cdot}9b)$$

অর্থাৎ আকর্ষণহীন স্থির কণার বণ্টন যদি সর্বত্র সমান হয় তবেই উহা সাম্যে থাকিবে।

15·7. কণাসমূহের গতীয় অবস্থা—দশা স্থান (Dynamical state of an assembly of particles and representation in phase space) :

বাস্তবিক পক্ষে কোন পাত্রের অভ্যন্তরে গ্যাস অণু-পরমাণু বিভিন্ন বেগে চলাফেরা করিতে থাকে। গতিসম্পন্ন একটি কণার অবস্থা সম্পূর্ণরূপে জানিতে উহার অবস্থান ও ভরবেগ দুই-ই স্থির করিতে হইবে। এক পারমাণবিক কণার জন্য এই উদ্দেশ্যে, একটি ছয়মাত্রিক স্থান (six dimensional

* অনুচ্ছেদ (15·8)-এ ল'গ্রাজ-এর এই পদ্ধতিটি বিশদভাবে বুঝানো হইয়াছে।

space) কল্পনা করা যাইতে পারে। উহার ছয়টি অক্ষের মধ্যে তিনটি হইবে কণার অবস্থান নির্দেশক এবং বাকি তিনটি ভরবেগ নির্দেশক অক্ষ। এই কল্পিত স্থানকে ছয়মাত্রিক দশা স্থান (six-dimensional phase space) বলা হয়। কণার অবস্থান ও ভরবেগ নির্দেশ করিতে কার্তেজীয় পদ্ধতি অনুসরণ করিলে এই ছয়টি অক্ষ হইবে (x, y, z) ও (p_x, p_y, p_z)। এই কারণে দশা স্থানে প্রত্যেকটি বিন্দু $Q(\vec{r}, \vec{p})$ বাস্তবে কণার একটি গতীয় অবস্থা নির্দেশ করে। n-সংখ্যক কণার অবস্থা নির্দেশ করিতে দশা স্থানে এরূপ n-টি বিন্দুর প্রয়োজন হইবে। বাস্তব ক্ষেত্রে $n \rightarrow \infty$ এবং এই কারণে দশা স্থানে নির্দেশক বিন্দুর সংখ্যাও খুব বেশী হইবে। দশা স্থানের একক আয়তনে এই সংখ্যা $\rho(\vec{r}, \vec{p})$ জানিলে বাহ্যিক অবস্থার (macro state) একটি বর্ণনা পাওয়া যায়। এখানে উল্লেখ করা যায় যে, অসংখ্য কণা সমাবেশে পৃথক্‌ভাবে প্রত্যেকটি কণার অবস্থান ও ভরবেগ নির্দেশ করিবার পরিবর্তে পরিসংখ্যান তত্ত্বে একটি 'গড় অবস্থা' চিন্তা করা হইবে। এই কারণে অবস্থান স্থানাঙ্ক x, y, z হইতে $x+\delta x, y+\delta y, z+\delta z$-এর মধ্যে এবং ভরবেগ স্থানাঙ্ক p_x, p_y, p_z হইতে $p_x+\delta p_x, p_y+\delta p_y, p_z+\delta p_z$-এর মধ্যে যে কণাগুলি থাকে তাহাদের চিন্তা করা হইবে। এই গড় অবস্থায় কণাগুলির জন্য দশা স্থানে অণু আয়তন $\triangle\tau = \delta x \delta y \delta z \delta p_x \delta p_y \delta p_z$ নির্দিষ্ট থাকে এবং সমগ্র দশা স্থানকে* এরূপ অসংখ্য প্রকোষ্ঠের সমষ্টি চিন্তা করা যায়।

এই প্রসঙ্গে উল্লেখ করা চলে যে, দশা স্থানের বর্ণনায় কণাগুলির গড় অবস্থান ও ভরবেগের সঙ্গে উহাদের গড় শক্তিও জানা যায়। কণাগুলি

* আলোচনার সূত্রপাতে দশা স্থানকে ছয়মাত্রিক বলিয়া কল্পনা করা হইয়াছে। কিন্তু সকল সময় দশা স্থান যে ছয়মাত্রিক হইবেই এমন কোন বাধ্যবাধকতা নাই। যেমন, পর্যাবৃত্ত দোলকের (harmonic oscillator) অবস্থা স্থির করিতে কেবল মাত্র x ও p_x-ই জানিলেই চলিবে। দশা স্থান এক্ষেত্রে দ্বি-মাত্রিক হইবে। নির্দিষ্ট অক্ষের চতুর্দিকে ঘূর্ণনরত কোন বস্তুর জন্যও দশাস্থান দ্বি-মাত্রিক। আবার দৃঢ় দ্বি-পারমাণবিক অণুর (rigid diatomic molecule) জন্য দশা স্থান হইবে দশমাত্রিক (ten-dimensional phase space)। সাধারণভাবে যদি f সংখ্যক position co-ordinate এবং f সংখ্যক momentum co-ordinate-এর সাহায্যে কণার গতীয় অবস্থার (dynamical state) সম্পূর্ণ বর্ণনা পাওয়া যায়, তবে দশা স্থান $2f$-মাত্রিক হইবে। যতগুলি নিরপেক্ষ position co-ordinate জানিলে system-এর configuration জানিতে পারি সেই সংখ্যাকে গতি-বিদ্যায় স্বাতন্ত্র্য মাত্রা বলা হয়। এই সংজ্ঞানুসারে বলা যায় কোন সমাবেশে কণাগুলির স্বাতন্ত্র্য মাত্রা যদি f হয় তবে দশা স্থান হইবে $2f$-মাত্রিক।

নিজেদের মধ্যে আকর্ষণহীন অবস্থায় থাকিলে উহাদের শক্তি হইবে $u_k(\vec{p}) = p_k^2/2m$, এবং সংরক্ষী বলক্ষেত্রে (conservative field) স্থিতিশক্তি $V(r)$ ধরিলে মোট শক্তি $u_k(\vec{r}, \vec{p}) = p_k^2/2m + V(\vec{r})$। এই কারণে বিভিন্ন দশা কোষে (phase cell) গড় শক্তিও বিভিন্ন হয়। পৃথক্‌ভাবে কণাগুলির অবস্থান, গতিবেগ ও শক্তি চিন্তা করিবার পরিবর্তে আমরা কেবলমাত্র বিভিন্ন দশা প্রকোষ্ঠে কণাগুলিকে কল্পনা করিব। একটি বাহ্যিক অবস্থায় [এই সময় p_i (p) স্থির থাকে] কণাগুলি নিজেদের মধ্যে এক কোষ হইতে অন্য কোষে স্থান পরিবর্তন করিতে পারে। এজন্য বিভিন্ন আণবীক্ষণিক অবস্থার সৃষ্টি হয় (কণাগুলি প্রত্যেকেই পৃথক্ ভাবে চিহ্নিত)। নির্দিষ্ট বাহ্যিক অবস্থার জন্য যতগুলি আণবীক্ষণিক বিন্যাস সম্ভব অর্থাৎ তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব করিতে পারিলে সাম্যাবস্থা স্থির করা সম্ভব হইবে। তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব করিবার সময় আমরা ধরিয়া লইব যে, দশা স্থানে সমসত্ত্বগুণ বর্তমান এবং এই কারণে কোন একটি কোষে কণা থাকিবার সম্ভাব্যতা কোষের আয়তনের সমানুপাতিক (লিউভিলির সূত্র)।

15·8. সনাতন শক্তি-বণ্টন সূত্র বা ম্যাক্সওয়েল-বোল্‌ৎজ্‌মানের শক্তি-বণ্টন সূত্র (Classical energy distribution formula or Maxwell-Boltzmann distribution) :

বিভিন্ন গতিবেগ সম্পন্ন n-সংখ্যক আকর্ষণহীন কণার (আদর্শ গ্যাস অণু) অস্তিত্ব কল্পনা করা যাক। কণাগুলির মোট শক্তি ধরা গেল U। কণাগুলির মধ্যে কিভাবে শক্তি বণ্টন হইবে? সাধারণভাবে দুইটি সম্ভাবনা থাকিতে পারে—(i) বিভিন্ন শক্তিতে কণার সংখ্যা সমান (ii) বিভিন্ন শক্তিতে কণার সংখ্যা বিভিন্ন। পরিসংখ্যানের সাহায্যে এই প্রশ্নের উত্তর পাওয়া যায়।

মনে করি, u_1 শক্তি-বিশিষ্ট কণার সংখ্যা n_1, u_2 শক্তি-বিশিষ্ট কণার সংখ্যা $n_2, \ldots u_r$ শক্তি-বিশিষ্ট কণার সংখ্যা n_r। আলোচনার সুবিধার জন্য ধরিয়া লইব যে, u_1 শক্তির কণাগুলি a_1 দশা কোষে, u_2 শক্তির কণাগুলি a_2 দশা কোষের মধ্যে আছে। কোষে একাধিক কণা থাকিবার কোন অসুবিধা নাই। উপরন্তু আমরা চিন্তা করিব যে, আণবীক্ষণিক বিচারে কণাগুলির প্রত্যেকেরই স্বাতন্ত্র্য অক্ষুণ্ণ থাকে। অর্থাৎ এখানে আমরা সনাতন পরিসংখ্যান কাঠামোতে শক্তি-বণ্টন সূত্রটি জানিতে চেষ্টা করিব। এই সূত্রটি ম্যাক্সওয়েল-বোল্‌ৎজ্‌মানের সূত্র হিসাবে অভিহিত হয়।

ধরা যাক $a_1, a_2 \ldots a_i \ldots a_r$ কোষের আয়তন যথাক্রমে $\Delta\tau_1, \Delta\tau_2 \ldots \Delta\tau_i \ldots \Delta\tau_r$ এবং উহাদের গুরুত্ব-গুণিতক যথাক্রমে $g_1, g_2 \ldots g_i \ldots g_r$। সনাতন পরিসংখ্যানে গুরুত্ব-গুণিতক আয়তনের সমানুপাতিক—অর্থাৎ

$$g_i = a_0 \Delta\tau_i$$

এই বাহ্যিক অবস্থার তাপগতীয় সম্ভাব্যতা

$$P = \frac{n!\, \Pi g_i^{n_i}}{\Pi n_i!} = \frac{n^n \Pi g_i^{n_i}}{\Pi n_i^{n_i}} \quad \cdots \quad (15\text{·}10)$$

[স্টারলিঙের সূত্র প্রয়োগ করিয়া]

এখানে অন্য দুইটি সর্ত হইতেছে

$$n = \Sigma n_i = \text{ধ্রুবক} \quad \cdots \quad (15\text{·}11)$$

এবং $$U = \Sigma n_i u_i = \text{ধ্রুবক} \quad \cdots \quad (15\text{·}12)$$

এই অবস্থায় এনট্রপি

$$S = k \ln P = kn \ln n + k\,\Sigma n_i \ln g_i - k\,\Sigma n_i \ln n_i \quad \cdots \quad (15\text{·}13)$$

তন্ত্রের সাম্যাবস্থায়—

$$\delta S = k\,\Sigma(\ln g_i - \ln n_i - 1)\,\delta n_i = 0$$

এখানে δn_i-গুলি পরস্পরের নিরপেক্ষ নয় (not independent) কারণ তাহাদের

$$\Sigma \delta n_i = 0 \text{ এবং } \delta U = \Sigma u_i \delta n_i = 0$$

এই দুইটি বাধা (constraint) মানিয়া চলিতে হইবে। এইজন্য আমরা $\delta S = 0$ সমীকরণে δn_i-এর সহগগুলিকে পৃথক্ পৃথক্‌ভাবে শূন্য বলিয়া ধরিতে পারি না। এখন—

$$[k\,\Sigma(\ln g_i - \ln n_i - 1) + \alpha' + \beta' u_i]\,\delta n_i = 0$$

সমীকরণটি ধরা যাক্। α' এবং β' আমাদের ইচ্ছামতো আমরা লইতে পারি—আমরা তাহাদের এমনভাবে লইলাম যে,

$$k(\ln g_1 - \ln n_1 - 1) + \alpha' + \beta' u_1 = 0$$

এবং $$k(\ln g_2 - \ln n_2 - 1) + \alpha' + \beta' u_2 = 0$$

এখন আমাদের মূল সমীকরণে δn_i-র মধ্যে যে-কয়টি পড়িয়া রহিল তাহারা তো 'arbitrary' কাজে বাকী সহগগুলিও শূন্য হইবে।

$$\therefore \quad \ln g_i - \ln n_i = 1 - \frac{\alpha'}{k} - \frac{\beta' u_i}{k} = (1-\alpha) - \beta u_i$$

অথবা $\quad n_i = A g_i e^{\beta u_i} \quad [A = e^{\alpha - 1}] \qquad \cdots \quad (15 \cdot 14)$

A ও β এই ধ্রুবক-দুইটি অনির্দিষ্ট। এই ধ্রুবক-দুইটিকে জানিতে পারিলে তবেই শক্তি বণ্টন সূত্রটি সম্পূর্ণ ভাবে জানা হইবে।

ধ্রুবক A :

$$n = \Sigma n_i = A \Sigma g_i e^{\beta u_i}$$

$\Sigma g_i e^{\beta u_i} = \sigma$ লিখিলে, [σ-কে partition function বলা হয়],

$$A = \frac{n}{\sigma}, \text{ এবং } n_i = \frac{n}{\sigma} g_i e^{\beta u_i} \qquad \cdots \quad (15 \cdot 15a)$$

সমীকরণ $(15 \cdot 15a)$-কে ঘনত্ব অপেক্ষকের (density function) হিসাবে লিখিলে সেক্ষেত্রে,

$$\rho(i) = \frac{n e^{\beta u_i}}{\Sigma \Delta\tau_i e^{\beta u_i}} \qquad \cdots \quad (15 \cdot 15b)$$

ধ্রুবক β : সমীকরণ $(15 \cdot 15a)$-এর সাহায্যে সমীকরণ $(15 \cdot 13)$-কে লিখিলে,

$$S = kn \ln . n - \frac{kn}{\sigma} \sum \left[g_i e^{\beta u_i} \left(\ln \frac{n}{\sigma} + \beta u_i \right) \right]$$

অথবা $S = kn \ln \sigma - k\beta U \qquad \cdots \quad (15 \cdot 16)$

এন্ট্রপি S-কে আন্তর-শক্তি U ও আয়তন V-এর অপেক্ষক মনে করিলে

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV = \frac{dU + P dV}{T}$$

সুতরাং $\quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$

কিন্তু $\quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_V \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V}$

একক্ষণে $$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)=\frac{kn}{\sigma}\cdot\frac{\partial \sigma}{\partial \beta}-k\beta\frac{\partial U}{\partial \beta}-kU$$

এবং $$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \beta}\right)=\Sigma g_i u_i e^{\beta u_i}=\frac{\sigma}{n}\ U$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v=\frac{1}{T}=-k\beta$$

অথবা, $$\beta=-\frac{1}{kT}$$

সুতরাং, সাম্যাবস্থায় মোট n সংখ্যক কণার মধ্যে u_i শক্তি-বিশিষ্ট কণার সংখ্যা হইবে

$$n_i=\frac{n}{\sigma}\,g_i\,e^{-\frac{u_i}{kT}} \qquad \cdots \qquad (15{\cdot}17)$$

এই সূত্রটিকে ম্যাক্সওয়েল-বোল্‌ৎজ্‌মানের শক্তি-বণ্টন সূত্র বলা হয়। ম্যাক্সওয়েল-বোল্‌ৎজ্‌মান সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত হিসাবে বলা যায়—দুইটি ভিন্ন শক্তির জন্য যদি g_i সমান হয়, তবে কম শক্তি অবস্থাতে কণার সংখ্যা বেশী হইবে। শক্তি u_i ও গুরুত্ব-গুণিতক g_i প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে একই থাকিলে সর্বত্র সমভাবে কণাগুলির বণ্টন হয়। এই কারণেই বাহ্যিক বলের অনুপস্থিতিতে আবদ্ধ পাত্রের বিভিন্ন অংশে গ্যাসের ঘনত্ব সমান থাকে। বল ক্ষেত্রের বিভিন্ন অংশে স্থিতি-শক্তির তারতম্যের কারণে সমভাবে বণ্টন সম্ভব হয় না। উল্লেখ করা প্রয়োজন যে, যেহেতু প্রমাণ অবস্থাটি নির্দিষ্ট নয়, সেই কারণে শক্তি u_i-এর সহিত একটি ধ্রুবক রাশি যোগ করিলে [অর্থাৎ প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে শক্তি সমান পরিমাণে বৃদ্ধি পাইলে] সাম্য-বণ্টনের কোন তারতম্য হয় না।

$$n_i'=\frac{n}{\sigma'}\,g_i\,e^{-\frac{u_i'}{kT}}=\frac{n\,g_i\,e^{-\frac{u_i'}{kT}}}{\Sigma g_i\,e^{-u_i'/kT}}$$

$$=\frac{n}{e^{-\frac{\lambda}{kT}}\Sigma g_i\,e^{-\frac{u_i}{kT}}}\,g_i\,e^{-\frac{u_i}{kT}}\cdot e^{-\frac{\lambda}{kT}}=n_i\quad [u_i'-u_i=\lambda]$$

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে সনাতন পরিসংখ্যানে, $g_i=\alpha_0\,\Delta\tau_i$; এবং এইজন্য—

$$n_i = \frac{n}{\sigma} e^{-\frac{u_i}{kT}} \times (\alpha_0 \Delta\tau_i) \qquad \cdots \qquad (15\cdot18a)$$

$$\sigma = \int e^{-\frac{u_i}{kT}} \alpha_0 d\tau_i \qquad \cdots \qquad (15\cdot18b)$$

সনাতন পদার্থবিদ্যায় কণাগুলি যে-কোন শক্তিতেই থাকিতে পারে [কোয়াণ্টাম তত্ত্বে এজন্য কেবলমাত্র কয়েকটি বিচ্ছিন্ন শক্তির অবস্থা অনুমান করা হয়] এবং সেই কারণে σ জানিতে সমাকলের সাহায্য লওয়া হইয়াছে। সমীকরণ (15·18a)-এ হর ও লবে α_0 উপস্থিত থাকায় ঐ ধ্রুবকটির মান যাহাই হউক না কেন কণার সাম্য বণ্টন নির্দিষ্টভাবে জানা যায়। সমীকরণ (15·16)-এ β-র মান বসাইলে

$$S = \frac{U}{T} + nk \ln \sigma \qquad \cdots \qquad (15\cdot19)$$

এন্ট্রপির পরম মান জানিতে হইলে α_0-কে জানা প্রয়োজন। কিন্তু সনাতন পদার্থবিদ্যার কাঠামোতে তাহা কখনই সম্ভব হইবে না। উপরের সমীকরণটিকে লেখা যায়—

$$U - TS = F(T, V) = -nkT \ln \sigma$$

এখানে, 'partition function' σ-কে সরাসরি T ও V-এর অপেক্ষক হিসাবে দেখানো গেল।

15·9. ম্যাক্সওয়েল-বোল্‌ৎজ্‌মান সূত্রের প্রয়োগ (Application of Maxwell-Boltzmann distribution law) :

(a) **বেগ-বণ্টন সূত্র** (Velocity distribution law)—বিক্রিয়াহীন এক পারমাণবিক গ্যাসের (আদর্শ গ্যাস) n সংখ্যক অণু সমাবেশে কোন প্রকার বাহ্যিক বল ক্রিয়া না করিলে অণুগুলির মোট শক্তির সবটুকুই উহাদের গতিশক্তি। দশা স্থান এক্ষেত্রে ছয়মাত্রিক এবং উহার $\Delta\tau_i$ আয়তনের মধ্যে থাকা [দশাকোষ a_i-এর আয়তন $\Delta\tau_i$ ধরা হইল] কণাগুলির শক্তি $u_i = p_i^2/2m$ এবং এক্ষেত্রে partition function—

$$\sigma = \alpha_0 \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} d\tau_i$$

$$= \alpha_0 \iiint e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mkT} dp_x dp_y dp_z \iiint dx\,dy\,dz$$

$$=\alpha_0 V \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right)} dp_x dp_y dp_z$$

$\frac{p_x}{\sqrt{2mkT}}=\xi$ লিখিলে $dp_x=\sqrt{2mkT}\,d\xi$ এবং

$$\sigma=\alpha_0 V(2mkT)^{3/2}I^3$$

এখানে, $I=\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}d\xi=2\int_0^{\infty} e^{-\xi^2}d\xi=\sqrt{\pi}$

অথবা, $\sigma=\alpha V_0(2\pi mkT)^{3/2}$

x, y, z ও $x+\Delta x$, $y+\Delta y$ ও $z+\Delta z$ এবং p_x, p_y, p_z ও $p_x+\Delta p_x$, $p_y+\Delta p_y$, $p_z+\Delta p_z$-এর মধ্যে থাকা কণার সংখ্যা

$$dn_i=\frac{n}{\sigma}\,e^{-\left(\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}\right)}\alpha_0 \Delta p_x\,\Delta p_y\,\Delta p_z\,\Delta x\,\Delta y\,\Delta z$$

এবং মোট আয়তনে p_x ও $p_x+\Delta p_x$, p_y ও $p_y+\Delta p_y$, এবং p_z ও $p_z+\Delta p_z$ ভরবেগের মধ্যে থাকা কণার সংখ্যা

$$n_i=\frac{n}{\sigma}\,e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\,\alpha_0 V\Delta p_x\Delta p_y\Delta p_z$$

$$=\frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}}e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\Delta p_x\Delta p_y\Delta p_z$$

ভরবেগ উপাংশের পরিবর্তে গতিবেগ উপাংশের হিসাবে লিখিলে

$$n_i=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(u_0^2+v_0^2+w_0^2)}du_0dv_0dw_0 \quad \cdots (15\cdot20)$$

উপরের সমীকরণে কণার গতিবেগ উপাংশ u_0, v_0, w_0 লেখা হইয়াছে। গতিবেগ c ও $c+dc$-র মধ্যে থাকা কণার সংখ্যা হইবে

$$dn_c=4\pi n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2kT}}c^2dc \qquad \cdots \qquad (15\cdot21)$$

সমীকরণ (15·20) ও (15·21)-কে ম্যাক্সওয়েল-বোল্‌ৎজ্‌মানের বেগ-বণ্টন সূত্র বলা হয়। এই সূত্রটিকে গ্যাসের আণবিক গতিতত্ত্ব হইতে অন্যভাবেও প্রমাণ করা যায়।

(*b*) **আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ** (Equation of state of an ideal gas)—

Partition function : $\sigma = \alpha_0 V(2\pi mkT)^{3/2}$

মুক্ত শক্তিঃ $F = -nkT\, ln\, \sigma = -nkT\, ln\, [\alpha_0 V(2\pi mkT)^{3/2}]$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{nkT}{V},$$

অথবা, $PV = nkT$

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাস চিন্তা করা হইলে $n = N$ [অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা] এবং

$$PV = NkT = RT$$

(*c*) **অভিকর্ষক্ষেত্রে ভাসমান কণার সাম্যবন্টন** (Equilibrium of sedimentation)—

মনে করি, জলে পূর্ণ একটি নলে কিছু সংখ্যক অ-দ্রবীভূত কণা ভাসমান অবস্থায় রহিয়াছে। কণাগুলিকে জলে ফেলিবার কিছুক্ষণ পরেই সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হইবে। প্রশ্ন হইল এই যে, সাম্যাবস্থায় পাত্রের সর্বত্র একই আয়তনে কি একই সংখ্যক কণা বর্তমান অথবা বিভিন্ন অংশে কণার সংখ্যা বিভিন্ন ?

ধরা যাক, নির্দেশতন্ত্রের (co-ordinate system) মূল বিন্দুটি পাত্রের তলদেশে অবস্থিত এবং z-অক্ষ নলের অক্ষের সমান্তরাল। কণাগুলির কোন গতিশক্তি নাই। উহাদের প্রত্যেকটির ভর m হইলে z উচ্চতায় কণার শক্তি,

$$u(z) = mgz$$

পাত্রস্থিত সমগ্র তরলকে একক প্রস্থচ্ছেদ (cross section) ও Δz উচ্চতার অনেকগুলি কোষের (আয়তন $\Delta V = \Delta z$) সমষ্টি বলিয়া চিন্তা করা চলে। সমীকরণ (15·18*a*) অনুসারে, z ও $z+\Delta z$ উচ্চতার মধ্যে Δz আয়তনে কণার সংখ্যা,

$$\Delta n(z) = \frac{n}{\sigma} e^{-\frac{mgz}{kT}} \alpha_0 \Delta z \quad \cdots \quad (15{\cdot}22)$$

এখানে $\sigma = \int_0^{z_0} e^{-\frac{mgz}{kT}} \alpha_0 dz$

z_0-পার্শ্বস্থিত তরলের উচ্চতা—তরলের উষ্ণতা সর্বত্র সমান ধরা হইয়াছে। উপরের সমীকরণের সাহায্যে ভাসমান অ-দ্রবীভূত কণার উপস্থিতিতে স্থির উষ্ণতার তরলে উচ্চতার সহিত ঘনত্ব কিভাবে পরিবর্তিত হইবে জানিতে পারি।

$$\rho(z)=\frac{\Delta n(z)}{\Delta z}=\frac{n\alpha_0}{\sigma}\,e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

$z=0$; $\rho=\rho_0=n\alpha_0/\sigma$। সুতরাং $\rho(z)=\rho_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$

(*d*) **শক্তির সমবণ্টন সূত্র** (Principle of equipartition of energy)—

অনেক ক্ষেত্রেই অণু-পরমাণু ইত্যাদি ক্ষুদ্র কণার মোট শক্তি উহাদের অবস্থান স্থানাঙ্ক ও ভরবেগের বর্গের অপেক্ষক। যেমন একটি পর্যাবৃত্ত দোলকের ক্ষেত্রে,

$$u=\frac{p_x^2}{2m}+\tfrac{1}{2}\mu x^2$$

ভরবেগ ও অবস্থান স্থানাঙ্ককে পৃথক্‌ভাবে নির্দেশ না করিয়া u-কে সাধারণভাবে দুইটি চল x_1 ও x_2-র বর্গের অপেক্ষক বলা যাইতে পারে। ইহাদের মধ্যে কোন্‌টি অবস্থা-নির্দেশক এবং কোন্‌টি ভরবেগ-নির্দেশক তাহা উল্লেখ না করিয়া x_1 ও x_2-কে 'dynamical co-ordinate' বলা হইবে। কণার মোট শক্তিতে dynamical co-ordinate $x_1, x_2\cdots x_f$-এর প্রত্যেকটির একটি করিয়া বর্গপদ থাকিলে, ঐ কণার স্বাতন্ত্র্য মাত্রা f—এই সংজ্ঞা অনুসারে পর্যাবৃত্ত দোলকের স্বাতন্ত্র্য মাত্রা দুই এবং দৃঢ় দ্বি-পারমাণবিক অণুর স্বাতন্ত্র্য মাত্রা দশ।*

সমীকরণ (15·18*a*) অনুসারে x_1 ও x_1+dx_1; x_2 ও $x_2+dx_2\cdots$ $\cdots x_f$ ও x_f+dx_f-এর মধ্যে অর্থাৎ শক্তি u ও $u+du$-র মধ্যে কণার সংখ্যা,

$$dn_u=\frac{n}{\sigma}e^{-\frac{u}{kT}}\;\alpha_0\,dx_1\,dx_2\cdots dx_f$$

* বর্তমান আলোচনায় স্বাতন্ত্র্যমাত্রার যে সংজ্ঞা দেওয়া হইল তাহা কেবলমাত্র সমবণ্টন সূত্রের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। গতিবিদ্যায় শুধুমাত্র অবস্থান-স্থানাঙ্কের (position co-ordinate) সাহায্যে স্বাতন্ত্র্য মাত্রা গণনা করা হয়। এই বিচারে পর্যাবৃত্ত দোলকের স্বাতন্ত্র্য মাত্রা 1 ও দৃঢ়-দ্বি-পারমাণবিক অণুর স্বাতন্ত্র্য মাত্রা 5।

এখানে, $\sigma=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\alpha_0\, e^{-\frac{u}{kT}}\, dx_1\, dx_2 \cdots dx_f$

$$\text{মোট শক্তি } U=\int u\, dn_u=\frac{n\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty} u\, e^{-\frac{u}{kT}}\, dx_1\, dx_2 \cdots dx_f}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u}{kT}}\, dx_1\, dx_2 \cdots dx_f} \quad \cdots \quad (15\text{·}23)$$

যেহেতু স্বাতন্ত্র্য মাত্রা f সেই কারণে সংজ্ঞা অনুসারে u হইবে x_1, $x_2 \cdots x_f$-এর সমমাত্রিক দ্বিঘাত অপেক্ষক (homogeneous quadratic function) এবং অয়লারের সূত্র (Euler's equation) অনুসারে—

$$x_1\frac{\partial u}{\partial x_1}+x_2\frac{\partial u}{\partial x_2}+\cdots\cdots \;+x_f\frac{\partial u}{\partial x_f}=2u$$

$$\therefore\quad U=\frac{n}{2\sigma}\Big[\int\int\cdots\int e^{-\frac{u}{kT}} x_1\frac{\partial u}{\partial x_1}\, dx_1\, dx_2\cdots dx_f +$$

$$+\int\int\cdots\int e^{-\frac{u}{kT}}\, x_2\frac{\partial u}{\partial x_2}\, dx_1\, dx_2\cdots dx_f$$

$$+\cdots\cdots \;+\int\int\cdots\int e^{-\frac{u}{kT}}\, x_f\frac{\partial u}{\partial x_f}\, dx_1\, dx_2\cdots dx_f\Big] \cdots (15\text{·}24)$$

প্রথম পদটিতে প্রথমে x_1 সাপেক্ষে সমাকলটির মান নির্ণয় করা হইবে এবং পরে x_2, $x_3 \cdots x_f$ সাপেক্ষে সমাকল করা হইবে।

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u}{kT}}\cdot x_1\frac{du}{dx_1}\, dx_1=-kT\left[x_1\; e^{-\frac{u}{kT}}\right]_{-\infty}^{+\infty}$$

$$+kT\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u}{kT}}\, dx_1$$

উপরে প্রথম পদটিতে u যেহেতু x_1-এর বর্গের সমানুপাতিক সেই কারণে $x_1=-\infty$ এবং $x_1=+\infty$ এই দুইটি সীমায় বন্ধনীর মধ্যে $e^{-u/kT}$ শূন্য হইবে। এই কারণে ঐ পদটি শূন্য হইবে।

$$\therefore\quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u}{kT}}\, x_1\frac{du}{dx_1}\, dx_1 = kT\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u/kT}\, dx_1$$

অনুরূপভাবে সমীকরণ (15·24)-এ বন্ধনীর মধ্যে দ্বিতীয় পদটির ক্ষেত্রে

প্রথমে x_2-সাপেক্ষে এবং পরে $x_1, x_3 \cdots x_f$ সাপেক্ষে সমাকল করা হইবে। প্রত্যেকটি ক্ষেত্রে ঐ একই পদ্ধতি অনুসরণ করিলে সাধারণ ভাবে

$$\iint\cdots\int e^{-\frac{u}{kT}}\ x_i \frac{\partial u}{\partial x_i}\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_i\, dx_f$$

$$= kT\iiiint e^{-\frac{u}{kT}}\, dx_1\ dx_2 \cdots dx_f = kT\sigma$$

$$\therefore \quad U = \frac{n}{2\sigma}\ fkT\sigma = \frac{nfkT}{2}$$

n-সংখ্যক কণার প্রত্যেকটির স্বাতন্ত্র্য মাত্রা f এবং সেই কারণে প্রত্যেকটি স্বাতন্ত্র্য মাত্রায় গড় শক্তি (average energy per degree of freedom)

$$\frac{U}{nf} = \tfrac{1}{2}kT$$

(*e*) **চৌম্বক বলক্ষেত্রে কণা-চুম্বকের সাম্যবন্টন** (Equilibrium distribution of elementary magnets in a magnetic field)—

মনে করি, T উষ্ণতায় একক আয়তনে n-সংখ্যক কণা-চুম্বক রহিয়াছে এবং উহাদের প্রত্যেকের চৌম্বক ভ্রামক μ_0। কোন প্রকার বাহ্যিক চৌম্বক বলের অনুপস্থিতিতে ভ্রামক-অক্ষগুলি বিভিন্ন দিকে একই সংখ্যায় বিন্যস্ত হয়। প্রশ্ন হইতেছে, চৌম্বক বলক্ষেত্রেও কি ইহা সম্ভব হইবে ?

কণা-চুম্বকের ভ্রামক-অক্ষ চৌম্বক বলক্ষেত্রে H-এর সহিত θ কোণে থাকিলে উহার স্থিতি শক্তি

$$u = -\mu_0\, \mathbf{H} \cos\theta$$

θ-র তারতম্যে শক্তি u-এ পরিবর্তন হয়। গোলীয় নির্দেশতন্ত্রে (spherical co-ordinate system) θ ও ϕ-এর সাহায্যে ত্রি-মাত্রিক ভূমিতে কণা-চুম্বকের ভ্রামক-অক্ষের দিক্ নির্দেশ করা যাইতে পারে—z-অক্ষটি হইবে H-এর সমান্তরাল। সাধারণভাবে চুম্বকীয় তন্ত্রের জন্য দশা স্থান হইবে চতুর্মাত্রিক (four-dimensional)—θ, ϕ, p_θ ও p_ϕ দশা স্থানে প্রত্যেকটি বিন্দুর স্থানাঙ্ক নির্দেশ করে। স্থির কণা-চুম্বকের জন্য $p_\theta = 0$ এবং $p_\phi = 0$ এবং সেই কারণে এক্ষেত্রে দশা স্থান দ্বি-মাত্রিক হইবে—θ ও ϕ জানিলে কণা-চুম্বকের অবস্থান ও শক্তি জানিতে

পারিব। দশা স্থানকে কার্যতঃ একক ব্যাসার্ধের একটি গোলক-পৃষ্ঠ হিসাবে কল্পনা করা যাইতে পারে।

θ ও $\theta+d\theta$ এবং ϕ ও $\phi+d\phi$-র মধ্যে ঐ গোলক-পৃষ্ঠ-তলে ক্ষেত্রাংশ $\sin\theta.\ d\theta.\ d\phi$ (পরিশিষ্ট 1-এর চিত্র দ্রষ্টব্য)।

$\therefore$ θ ও $\theta+d\theta$-র মধ্যে ঐ গোলক-পৃষ্ঠে ক্ষেত্রফল $= 2\pi \sin\theta\, d\theta$

সমীকরণ (15·18a) অনুসারে একক আয়তনে θ ও $\theta+d\theta$-র মধ্যে কণা-চুম্বকের সংখ্যা হইবে

$$dn_\theta = \frac{n}{\sigma}\alpha_0\, e^{\frac{\mu_0 H\cos\theta}{kT}} \times 2\pi \sin\theta\, d\theta$$

এখানে, $\sigma = 2\pi \int_0^\pi \alpha_0\, e^{\frac{\mu_0 H\cos\theta}{kT}} \sin\theta\, d\theta$

$$\therefore \quad dn_\theta = \frac{n e^{\frac{\mu_0 H\cos\theta}{kT}} \sin\theta\, d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu_0 H\cos\theta}{kT}} \sin\theta\, d\theta} \quad \cdots \quad (15.25)$$

উপরের সমীকরণে $\frac{\mu_0 H}{kT} = a$ লিখিলে হরটি হইবে,

$$\int_0^\pi e^{a\cos\theta} \sin\theta\, d\theta = \int_{-1}^{+1} e^{ax}\, dx$$

$$\therefore \quad dn_\theta = \frac{na.\ e^{a\cos\theta} \sin\theta\, d\theta}{(e^a - e^{-a})} \quad \cdots \quad (15·26)$$

একক আয়তনে H-এর সহিত θ ও $\theta+d\theta$ কোণের মধ্যে বিন্যস্ত dn_θ অণু-চুম্বকগুলির প্রত্যেকটির জন্য H বরাবর ভ্রামক-উপাংশ হইবে $\mu_0 \cos\theta$ এবং মোটের উপর একক আয়তনে চৌম্বক বলের দিকে চৌম্বক-ভ্রামক হইবে,

$$I = \int_0^\pi \mu_0 \cos\theta\, dn_\theta$$

$$= \frac{na\mu_0}{(e^a - e^{-a})} \int_{-1}^{+1} e^{ax}\, x dx$$

$$=\mu_0 n \left\{\frac{e^a+e^{-a}}{e^a-e^{-a}}-\frac{1}{a}\right\}$$

$$=\mu_0 n\left(\coth\ a-\frac{1}{a}\right) \quad \cdots \quad (15\cdot27)$$

একক আয়তন n সংখ্যক অণু-চুম্বকের প্রত্যেকটি H বরাবর বিন্যস্ত থাকিলে চৌম্বক প্রাবল্য (intensity of magnetisation) হইবে $\mu_0 n$—ইহাকে অবশ্যই একক আয়তনে চৌম্বক-ভ্রামকের সর্বোচ্চ বা সম্পৃক্ত মান বলা যায়।

$$\therefore \qquad I=I_s\left(\coth\ a-\frac{1}{a}\right)=I_s\ L(a)$$

$L(a)$-কে ল'াসভা অপেক্ষক (Langevin function) বলা হয়। স্বাভাবিক উষ্ণতায় H খুব বেশী না হওয়া পর্যন্ত $\mu_0 H/kT=a$ একটি অণু-রাশি এবং সেজন্য,

$$L(a)=\left(\coth\ a-\frac{1}{a}\right)=a/3$$

$$\therefore \qquad I/I_s=a/3=\frac{\mu_0 H}{3kT} \quad \cdots \quad (15\cdot28)$$

সমীকরণ (15·28) অনুযায়ী আয়তন-চৌম্বক-গ্রাহিতা (volume susceptibility)

$$K=\frac{I}{H}=\frac{\mu_0{}^2 n}{3kT} \quad \cdots \quad (15\cdot29)$$

15·10. সনাতন পরিসংখ্যানের ত্রুটি (Difficulties with classical statistics) :

সনাতন পরিসংখ্যানে এনট্রপি [সমীকরণ 15.19],

$$S=nk\ln\sigma+\frac{U}{T}$$

প্রথমতঃ, পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, সনাতন পরিসংখ্যানে 'partition function' σ-কে নির্দিষ্টভাবে জানা কখনই সম্ভব নয়। সুতরাং উপরের সমীকরণের সাহায্যে এনট্রপি হিসাব করা কখনই সম্ভব হইবে না। উপরন্তু এই সমীকরণটি হইতে এনট্রপির ব্যাপকতা ধর্ম প্রকাশ পায় না। অর্থাৎ এই

সমীকরণ অনুসারে তন্ত্রের মোট এনট্রপি উহার দুইটি অংশের এনট্রপির যোগফলের সমান নয়।

যেমন মনে করা যাক, 2V আয়তনের গ্যাসে $2n$ সংখ্যক অণু বর্তমান এবং উহার মোট আন্তর-শক্তি 2U। উপরের সমীকরণ হইতে সমগ্র গ্যাসের মোট এনট্রপি—

$$S = 2nk \ln 2\sigma + \frac{2U}{T} \qquad \cdots \qquad (15\cdot30)$$

'partition function' ধরা গেল 2σ। এক্ষণে মনে করা যাক, আবদ্ধ পাত্রের গ্যাস সমান দুইটি অংশে ভাগ করা হইয়াছে। প্রত্যেকটি অংশের আয়তন V, আন্তর-শক্তি U ও partition function σ। পৃথক্‌ভাবে এই দুইটি অংশের এনট্রপি

$$S_1 = S_2 = nk \ln \sigma + \frac{U}{T} \qquad \cdots \qquad (15\cdot31)$$

দেখা গেল $S_1 + S_2 \neq S$। কিন্তু এনট্রপি সকল ক্ষেত্রেই তন্ত্রের একটি ব্যাপক ধর্ম এবং সেই কারণে সমীকরণটিতে সামঞ্জস্যের অভাব পরিলক্ষিত হয়। প্রায়োগিক ক্ষেত্রে সনাতন পরিসংখ্যানের কয়েকটি উল্লেখযোগ্য ত্রুটি হইতেছে—

1. তড়িৎ-চুম্বকীয় বিকিরণে

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} d\nu \, \bar{E}_\nu$$

সনাতন পরিসংখ্যানে $\bar{E}_\nu = kT$, এবং ঐ কারণে;

$$u_\nu \, d\nu = kT \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \, d\nu$$

এই সমীকরণ অনুযায়ী স্থির উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণে কম্পাঙ্ক বৃদ্ধির সঙ্গে photon-এর সংখ্যা ক্রমাগত বৃদ্ধি পাইবে। কিন্তু পরীক্ষায় দেখা গিয়াছে, কম্পাঙ্ক খুব বেশী এবং খুব কম—এই দুই অবস্থাতেই photon-এর সংখ্যা খুবই সামান্য।

2. (*a*) ধাতব পরিবাহীতে মুক্ত ইলেকট্রনগুলি আবদ্ধ পাত্রে গ্যাস-অণুর মতো সর্বদা গতিশীল অবস্থায় থাকে। ম্যাক্সওয়েলের সূত্র অনুসারে

মুক্ত ইলেকট্রনগুলিতে শক্তি বণ্টন হইলে $C_v = \frac{9R}{2}$; কিন্তু স্বাভাবিক উষ্ণতায় পরীক্ষা করিলে দেখা যায় $C_v = 3R$।

(*b*) পরিবাহীর তাপ পরিবাহিতাঙ্ক K ও বিদ্যুৎ পরিবাহিতাঙ্ক σ লিখিলে পরীক্ষা হইতে দেখা যায়—$K/\sigma T$ = ধ্রুবক। ইলেকট্রনের স্বাতন্ত্র্য মাত্রা তিন (three), সেই কারণে উহাদের গড় গতিশক্তি $\overline{E} = \frac{3}{2}kT$। এই হিসাব হইতে ড্রুড্ (Drude) প্রমাণ করেন যে—

$$\frac{K}{\sigma T} = \frac{3}{J}(k/e)^2 \qquad [\, e = \text{ইলেকট্রনের তড়িৎ-আধান} \,]$$

পরীক্ষায় এই সমীকরণের অসঙ্গতি প্রকাশ পায়—ধ্রুবক সংখ্যাটি 3-এর চেয়ে কিছু বেশী হইবে। ড্রুড্-এর হিসাবে যে ত্রুটি রহিয়াছে লোরেনৎজ্ (Lorentz) সে বিষয়ে দৃষ্টি দেন। সঠিক হিসাবে দেখা যায়, সংখ্যাটি হইবে 2—পরীক্ষা-জনিত অসঙ্গতি খুবই বেশী! মূল ত্রুটি হইতেছে মুক্ত ইলেকট্রন সমাবেশে সনাতন পরিসংখ্যানের প্রয়োগে। আর একটি অসঙ্গতি দেখা যায় photo electron-এর ক্ষেত্রে—পরীক্ষায় বিভিন্ন গতিবেগে photo electron-এর সংখ্যা সনাতন পরিসংখ্যান হইতে কোন ভাবেই ব্যাখ্যা করা সম্ভব নয়। কোয়ান্টাম পরিসংখ্যানে এই ত্রুটিগুলি দূর করা সম্ভব হইবে। পরবর্তী অনুচ্ছেদে আমরা দেখিব যে, ঘনত্ব খুব কম অবস্থায় বোস-আইনস্টাইন ও ফার্মি-ডিরাক পরিসংখ্যানের অনুসিদ্ধান্ত হিসাবে বোল্ৎজ্মানের বণ্টন সূত্রে পৌঁছানো যায়। গ্যাসের ক্ষেত্রে স্বাভাবিক চাপে কোয়ান্টাম ও সনাতন পরিসংখ্যানের সিদ্ধান্তে বিশেষ কোন তারতম্য থাকে না। এই কারণে ঐ সময় বোল্ৎজ্মানের সূত্র হইতে গৃহীত সিদ্ধান্ত মোটামুটিভাবে পরীক্ষার সহিত মিলিয়া যায়। বিশেষভাবে ত্রুটি দেখা যায় ঘনীভূত তন্ত্রের (condensed system) ক্ষেত্রে।

15·11. কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানের মূল কথা (Basic postulates of quantum statistics) :

সনাতন পরিসংখ্যানে গুরুত্ব-গুণিতক সঠিকভাবে নির্দেশ করা যায় না। কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানে এই সম্পর্কে একটি সুচিন্তিত মত পোষণ করা হয়। হাইসেনবার্গ (Heisenberg)-এর অনিশ্চয়তাবাদ (uncertainty principle) এই কথাই বলে যে, কণার অবস্থান ও ভরবেগ একই সঙ্গে

কখনই নির্দিষ্টভাবে জানা সম্ভব নয়—ভরবেগের অনিশ্চয়তা Δp ও অবস্থানের অনিশ্চয়তা Δq হইলে, $\Delta p\ \Delta q = h$। এক পারমাণবিক কণার স্বাতন্ত্র্য মাত্রা তিন এবং এই কারণে প্রত্যেক দশা কোষের আয়তন h^3 ধরা হয়—অর্থাৎ দশাস্থানে h^3 আয়তনের মধ্যে কণার জন্য যে-কোন স্থান নির্দিষ্ট করলে আণবীক্ষণিক বিচারে কোন পরিবর্তন হইবে না। যে সকল কণার শক্তি u_i ও $u_i + du_i$-এর মধ্যে, দশা স্থানে তাহাদের জন্য নির্দিষ্ট আয়তন

$$\Delta \tau_i = dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz$$

এবং উহাদের জন্য দশা কোষের সংখ্যা হইবে—

$$g_i = \frac{\Delta \tau_i}{h^3} \qquad \cdots \qquad (15{\cdot}32)$$

এই প্রসঙ্গে আরো একটি বিষয় উল্লেখ করা প্রয়োজন। সনাতন পরিসংখ্যানে কণাগুলির প্রত্যেককেই আণবীক্ষণিক পর্যবেক্ষণে পৃথক্‌ভাবে চিহ্নিত হইয়াছে। এই কারণে দুইটি প্রকোষ্ঠের মধ্যে কণার সংখ্যা স্থির রাখিয়া উহাদের নিজেদের মধ্যে স্থান পরিবর্তন করাইলে একটি নূতন অবস্থার সৃষ্টি হয়। সনাতন পরিসংখ্যানে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব করিবার সময় ঐ বিষয়ে দৃষ্টি দেওয়া হইয়াছে। কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানে শুরুতেই কণাগুলির কোন স্বাতন্ত্র্য চিহ্ন থাকে না ধরিয়া লওয়া হইবে। বস্তুতপক্ষে কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টন হিসাব করিবার জন্য সত্যেন্দ্র নাথ বোস প্ল্যাঙ্কের বিকল্প যে পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন, তাহাই কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানের সূত্রপাত করিয়াছে। আণবীক্ষণিক পর্যবেক্ষণেও দুইটি আলোক কণার মধ্যে কোন পার্থক্য থাকিবে আশা করা যায় না। বোস আলোক কণার ক্ষেত্রে এই 'অভিন্নতা মত' (indistinguishibility) পোষণ করেন। কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানে সাধারণভাবে সকল বস্তু-কণার জনাই (যেমন অণু, পরমাণু, ইলেকট্রন, প্রোটন, নিউট্রন, পজিট্রন ইত্যাদির ক্ষেত্রে) এই 'অভিন্নতা' স্বীকার করিয়া লওয়া হইবে। মনে করা যাক u_1 ও u_2 শক্তি অবস্থায় দুইটি কণা রহিয়াছে; এক্ষণে উহারা নিজেদের মধ্যে স্থান পরিবর্তন করিলে কোয়াণ্টাম মতবাদ অনুযায়ী দ্বিতীয় কোন আণবীক্ষণিক অবস্থার সৃষ্টি হইবে না। সনাতন পরিসংখ্যানে কণাগুলিতে স্বাতন্ত্র্য চিহ্ন আরোপ করা হইয়াছে এবং সেই জন্য এই পরিবর্তনে অন্য একটি আণবীক্ষণিক অবস্থার সৃষ্টি হইবে। কণাগুলিকে যখন অভিন্ন

বলিয়া চিন্তা করা হইতেছে তখন কেবলমাত্র কোষে কণার সংখ্যা পরিবর্তন করিলে অন্য একটি অবস্থার সৃষ্টি হয়—কণাগুলির স্থান পরিবর্তনে নূতন কোন অবস্থা সৃষ্টি করা যায় না (সনাতন পরিসংখ্যানে এই অতিরিক্ত অবস্থাগুলিও ধরিতে হইবে)। একটি উদাহরণের সাহায্যে ইহা বুঝিতে সহজ হইবে।

মনে করি u শক্তি অবস্থাটির গুরুত্ব-গুণিতক তিন—ঐ অবস্থায় দুইটি কণা আছে। দুইটি কণাকে তিনটি কোষে রাখিয়া কতগুলি ভিন্ন অবস্থা সৃষ্টি হইতে পারে? সনাতন পরিসংখ্যানে এই সংখ্যা হইবে $g_i^{n_i} = 3^2 = 9$; কিন্তু কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানে এই সংখ্যা হইবে ছয়। এই অবস্থাগুলির বর্ণনা হইবে (2, 0, 0), (0, 2, 0), (0, 0, 2), (1, 1, 0), (1, 0, 1) ও (0, 1, 1)—এক্ষেত্রে (2, 0, 0) অবস্থাটির অর্থ হইতেছে প্রথম কোষে দুইটি কণা রহিয়াছে, দ্বিতীয় ও তৃতীয় কোষে একটিও কণা নাই। বোস-আইনস্টাইন পরিসংখ্যানে এইভাবে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব করা হয়। লক্ষ্য করা যায়, শেষ তিনটি বর্ণনার প্রত্যেকটির জন্য সনাতন পরিসংখ্যানে দুইটি করিয়া আণবীক্ষণিক অবস্থার সৃষ্টি হইবে এবং সেই কারণে ঐ হিসাবে মোট আণবীক্ষণিক অবস্থার সংখ্যা হইবে $6+3=9$।

উপরের আলোচনায় কোষে কণা থাকিবার কোন উর্ধ্বসীমা রাখা হয় নাই। একটি কোষে কণার সংখ্যা ইচ্ছামতো চিন্তা করা যাইতে পারে। কিন্তু পাউলির অপবর্জন নীতি (Pauli's exclusion principle) অনুযায়ী কোন কোষেই একাধিক ইলেকট্রন থাকিতে পারে না। সেক্ষেত্রে উপরের হিসাব গ্রহণযোগ্য নয়। উপরের উদাহরণে একটি কোষে একটির বেশী কণা নয় এবং কণাগুলি প্রত্যেকেই অভিন্ন এই ভিত্তিতে মোট তিনটি আণবীক্ষণিক অবস্থার সৃষ্টি হইতে পারে। এই অবস্থাগুলির বর্ণনা হইবে (1, 1, 0) ; (1, 0, 1) এবং (0, 1, 1)। পাউলির মতবাদের ভিত্তিতে পরিসাংখ্যিক আলোচনার সূত্রপাত করেন এন্‌রিকো ফার্মি এবং এই পরিসংখ্যানকে ফার্মি-পরিসংখ্যান বা ফার্মি-ডিরাক পরিসংখ্যান বলা হয়। যে জাতীয় কণার জন্য ফার্মি-পরিসংখ্যান প্রযোজ্য, তাহাদের ফার্মিয়ন (Fermion) বলে। উল্লেখ করা যায়, যে সকল কণার জন্য spin কোন পূর্ণ সংখ্যার অর্ধেক (particles with half-integer spin) বা অযুগ্ম ভর-সংখ্যা সম্পন্ন কণা (particles with odd mass-number)—যেমন ইলেকট্রন, প্রোটন, নিউট্রন, পজিট্রন ইত্যাদি প্রত্যেকেই ফার্মি-পরিসংখ্যানের অন্তর্ভুক্ত। পক্ষান্তরে, spin পূর্ণ সংখ্যা (integral spin) বা যুগ্ম ভর-সংখ্যা সম্পন্ন কণা

(particles with even mass-number) বোস-পরিসংখ্যানের অন্তর্ভুক্ত—এই সকল কণাকে বোসন (Boson) বলা হয়। বোস-পরিসংখ্যান ও ফার্মি-পরিসংখ্যান উভয় ক্ষেত্রেই কণাগুলি স্বাতন্ত্র্য চিহ্ন বর্জিত—কেবলমাত্র ফার্মি-পরিসংখ্যানে একটি কোষে একটির বেশী কণা থাকিবে না—এই অতিরিক্ত বাধ্যবাধকতা আরোপিত হইতেছে।

15·12. কোয়ান্টাম পরিসংখ্যানে তাপগতীয় সম্ভাব্যতার হিসাব (Thermodynamic Probability following quantum statistics) :

(*a*) **বোস-আইনস্টাইন পরিসংখ্যান (B-E Statistics)**—বোস-আইনস্টাইন পরিসংখ্যানে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব করিবার সময় আমাদের দেখিতে হইবে যে, n_i-সংখ্যক কণাকে কতভাবে g_i সংখ্যক কোষের মধ্যে রাখা সম্ভব হইতে পারে। কণাগুলি প্রত্যেকে একই ধরনের এবং একটি কোষে যতগুলি ইচ্ছা কণাকে রাখা চলে।

$x_1, x_2, \cdots, x_{g_i}$ এইরূপ g_i সংখ্যক কোষের প্রত্যেকটিতে কতগুলি কণা আছে তাহা জানিতে পারিলেই আণবীক্ষণিক অবস্থাটির বর্ণনা সম্পূর্ণ হয়। যেহেতু কণাগুলি প্রত্যেকেই অভিন্ন, সেই কারণে কোন্ কণা কোন্ কোষে আছে, তাহা আমাদের বিবেচ্য নয়। কোন একটি আণবীক্ষণিক অবস্থার বর্ণনা ধরা যাক,

$$x_1^{\alpha_1}\, x_2^{\alpha_2} \cdots x_{g_i}^{\alpha_{g_i}}$$

ইহার অর্থ এই যে প্রথম কোষে α_1 সংখ্যক কণা রহিয়াছে, দ্বিতীয় কোষে কণার সংখ্যা $\alpha_2, \cdots$ এবং g_i-তম কোষে এই সংখ্যা α_{g_i}। এখানে—

$$\sum_{i=1}^{g_i} \alpha_i = \alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_{g_i} = n_i$$

প্রত্যেকটি কোষে যত ইচ্ছা কণা থাকিতে পারে। সুতরাং এই অবস্থায় এক বা একাধিক কোষে কণার সংখ্যা হ্রাস করিয়া অন্য এক বা একাধিক কোষে কণার সংখ্যা বৃদ্ধি করিবার পর অন্য একটি আণবীক্ষণিক অবস্থার সৃষ্টি হয়। মোট কণার সংখ্যা এবং মোট কোষের সংখ্যা অবশ্য একই থাকে।

এই কারণে $(1-x_1)^{-1}\ (1-x_2)^{-1} \cdots (1-x_{g_i})^{-1}$ বিস্তৃতিতে যে সকল পদে $x_1, x_2, \cdots, x_{g_i}$-এর ঘাত সমূহের যোগফল n_i সেই পদগুলির

প্রত্যেকটি এক-একটি আণবীক্ষণিক অবস্থার বর্ণনা দেয়। এরূপ কতগুলি পদ থাকিতে পারে ? এই সংখ্যা হইবে $(1-x)^{-g_i}$ বিস্তৃতিতে $[x_1=x_2=\cdots=x_{g_i}=x$ ধরিয়া $]$ x^{n_i}-এর সহগের সমান।

$$P_i=(1-x)^{-g_i} \text{ বিস্তৃতিতে } x^{n_i}\text{-এর সহগ}$$
$$=\frac{g_i(g_i+1)(g_i+2)\cdots(g_i+n_i-1)}{n_i!}$$
$$=\frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}$$

u_1 শক্তি অবস্থায় P_1 সংখ্যক আণবীক্ষণিক অবস্থা সম্ভব—অনুরূপভাবে u_2 শক্তিতে P_2, u_3 শক্তিতে P_3 আণবীক্ষণিক অবস্থা থাকিবে। u_1 এবং u_2 শক্তির জন্য যথাক্রমে P_1 ও P_2 সংখ্যক আণবীক্ষণিক অবস্থা থাকিলে ঐ দুই অবস্থার জন্য মোট আণবীক্ষণিক অবস্থা হইবে P_1P_2। প্রথম দুইটি অবস্থার সঙ্গে যখন তৃতীয় অবস্থাটিও চিন্তা করি, তখন মোট $P_1P_2P_3$ সংখ্যক আণবীক্ষণিক অবস্থার উদ্ভব হয়। এই কারণে—

$$P=\Pi P_i=\Pi\frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}$$

অথবা $$P\simeq\Pi\frac{(g_i+n_i)!}{n_i!\,g_i!} \qquad \cdots \qquad (15\cdot33)$$

(b) ফার্মি-ডিরাক পরিসংখ্যান (F-D Statistics)—

বোস-আইনস্টাইন পরিসংখ্যানে দশা কোষগুলিতে যত ইচ্ছা কণা থাকিতে পারে। পাউলির অপবর্জন নীতি হইতে ফার্মি-পরিসংখ্যানের সূচনা হইয়াছে। ইহার অর্থ এই যে, g_i সংখ্যক কোষের মধ্যে যেগুলিতে কণা থাকে সেগুলিতে কেবলমাত্র একটি কণা থাকিবে অথবা আদৌ কোন কণা থাকিবে না। এক্ষেত্রেও কণাগুলি অভিন্ন। ফলে দুইটি কোষের মধ্যে কণা পরিবর্তন করাইয়া নতুন কোন আণবীক্ষণিক অবস্থা সৃষ্টি করা যায় না। কেবলমাত্র কোষে কণার সংখ্যা পরিবর্তন করিলে—অর্থাৎ কোন কণাশূন্য কোষে একটি কণাকে রাখিলে এবং সেই সঙ্গে কণা-থাকা-কোষকে কণাশূন্য করিলে [এক বা একাধিক ক্ষেত্রে] তবেই নূতন একটি আণবীক্ষণিক অবস্থার উদ্ভব হয়।

মনে করি, কোন একটি অবস্থার বর্ণনা হইল

$$x_1^{\ 1}\ x_2^{\ 0}\ x_3^{\ 0}\ x_4^{\ 1}\cdots\cdots x_{g_i}^{\ 1}$$

প্রথম কোষটিতে একটি মাত্র কণা রহিয়াছে, দ্বিতীয় ও তৃতীয় কোষে একটিও কণা নাই, চতুর্থ কোষে আবার একটি কণা রহিয়াছে এবং শেষ পর্যন্ত g_i-তম কোষে শেষ কণাটি আছে। মোট কণার সংখ্যা n_i (u_i-শক্তি সম্পন্ন কণার সংখ্যা ধরা গেল n_i)। ফলে $x_1, x_2, \cdots, x_{g_i}$-এর ঘাতের যোগফল হইবে n_i। এই কারণে,

$$(1+x_1)(1+x_2)(1+x_3)\cdots(1+x_{g_i})$$

বিস্তৃতিতে যে-সকল পদে $x_1, x_2, \cdots, x_{g_i}$-এর ঘাতের [ঘাত 0 (zero) অথবা 1] যোগফল n_i তাহারা প্রত্যেকেই একটি করিয়া সম্ভাব্য আণবীক্ষণিক অবস্থার বর্ণনা দেয়। এই কারণে $(1+x)^{g_i}$ বিস্তৃতিতে x^{n_i}-এর সহগ হইতেছে মোট সম্ভাব্য আণবীক্ষণিক অবস্থা বা তাপগতীয় সম্ভাব্যতা। এক্ষেত্রে অবশ্যই $g_i > n_i$।

$$P_i = (1+x)^{g_i} \text{ বিস্তৃতিতে } x^{n_i}\text{-এর সহগ}$$

$$= {}^{g_i}C_{n_i} = \frac{g_i\,!}{n_i\,!\,(g_i-n_i)\,!}$$

$$P = \Pi P_i = \Pi \frac{g_i\,!}{n_i\,!\,(g_i-n_i)\,!} \qquad \cdots \qquad (15{\cdot}34)$$

15·13. বোস-আইনস্টাইন ও ফার্মি-ডিরাক বণ্টন সূত্র (Distribution law according to B-E Statistics and F-D Statistics) :

(a) বোস-আইনস্টাইন বণ্টন সূত্র (Distribution law according to B-E statistics)

মনে করি, n-সংখ্যক বিক্রিয়াহীন কণার মোট শক্তি U। কণাগুলির পক্ষে $u_1, u_2, \cdots, u_i \cdots$ শক্তিতে থাকা সম্ভব এবং এই সকল শক্তি অবস্থায় গুরুত্ব-গুণিতক যথাক্রমে $g_1, g_2, \cdots, g_i \cdots$। আমরা জানিতে চাই সাম্যাবস্থায় বিভিন্ন শক্তিতে কণা কি অনুপাতে থাকে।

ধরা যাক, u_1 শক্তিতে n_1, u_2 শক্তিতে n_2, $\cdots$, u_i শক্তিতে n_i সংখ্যক কণা রহিয়াছে। এই বাহ্যিক অবস্থার জন্য মোট তাপগতীয় সম্ভাব্যতা P-এর হিসাব সমীকরণ (15·33) হইতে পাইব। এই অবস্থায় এন্ট্রপি

$$S = k ln P = k\Sigma ln (g_i + n_i)! - k\Sigma ln\, n_i! - k\Sigma\, ln\, g_i!$$

স্টার্লিং-এর সূত্রের সাহায্যে লিখিতে পারি,

$$S = k[\Sigma(g_i + n_i)\, ln\, (g_i + n_i) - \Sigma n_i\, ln\, n_i - \Sigma g_i\, ln\, g_i] \quad \cdots \quad (15\cdot35)$$

সাম্যাবস্থার সর্ত হইবে $\delta S = 0$

অথবা, $\Sigma\delta n_i\, [\, ln\, (g_i + n_i) - ln\, n_i\,] = 0 \quad \cdots \quad (15\cdot36)$

যে-ভাবেই বিভিন্ন শক্তিতে কণার বণ্টন হউক না কেন, মোট কণার সংখ্যা ও মোট শক্তির কোন পরিবর্তন হইবে না। অর্থাৎ

$n = \Sigma n_i =$ ধ্রুবক,

এবং $U = \Sigma n_i u_i =$ ধ্রুবক

কাল্পনিক পরিবর্তনে,

$$\delta n = \Sigma \delta n_i = 0 \quad \cdots \quad (15\cdot37)$$

ও $\delta U = \Sigma u_i \delta n_i = 0 \quad \cdots \quad (15\cdot38)$

সমীকরণ (15·36), (15·37) ও (15·38) একত্র করিয়া সাম্য বণ্টন (অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় u_i শক্তিতে কণার সংখ্যা n_i) স্থির করা যাইতে পারে। এজন্য ল্যাগ্রাঞ্জ পদ্ধতিতে সমীকরণ (15·37)-কে $-\gamma$ দ্বারা ও সমীকরণ (15·38) কে $-\beta$ দ্বারা গুণ করিবার পর সমীকরণ (15·36)-এর সহিত যোগ করিলে—

$$\Sigma\delta n_i\, [ln\, (g_i + n_i) - ln\, n_i - \beta u_i - \gamma] = 0$$

অথবা, $n_i = \dfrac{g_i}{e^{\beta u_i + \gamma} - 1} = \dfrac{g_i}{Ae^{\beta u_i} - 1} \quad \cdots \quad (15\cdot39)$

সমীকরণ (15·39) বোস-আইনস্টাইনের বণ্টন সূত্র। অবশ্য এখনও পর্যন্ত A ও β দুইটি অনির্দিষ্ট ধ্রুবক। এই ধ্রুবক-দুইটিকে জানিতে পারিলে তবেই বণ্টন সূত্র সম্পূর্ণভাবে জানা যায়। γ কখনই ঋণাত্মক হইবে না [$A \nless 1$], কারণ $u_i < -\gamma/\beta$ অবস্থায় হর একটি ঋণাত্মক সংখ্যা হইবে। কিন্তু n_i কি করিয়া একটি ঋণাত্মক সংখ্যা হইতে পারে!

ধ্রুবক β : সমীকরণ (15·35) ও (15·39)-কে একত্র করিয়া লেখা যায়,

$$\frac{S}{k}=\Sigma n_i\, ln\left(\frac{g_i}{n_i}+1\right)+\Sigma g_i\, ln\left(1+\frac{n_i}{g_i}\right) \quad \cdots \quad (15{\cdot}40a)$$

$$=n\, ln\, A+\beta U+\Sigma g_i\, ln\, A+\beta\Sigma g_i u_i-\Sigma g_i\, ln\,(Ae^{\beta u_i}-1) \quad \cdots \quad (15{\cdot}40b)$$

n ও V স্থির রাখিয়া মোট শক্তি U-এর পরিবর্তন চিন্তা করিলে u_i-এ কোন পরিবর্তন হয় না।

একণে $U=\Sigma n_i u_i=\Sigma\dfrac{g_i u_i}{Ae^{\beta u_i}-1}$

সুতরাং, মোট শক্তি পরিবর্তনে A ও β উভয়েরই পরিবর্তন হয়—অন্যভাবে বলা যায় যে, A ও β উভয়েই U-এর অপেক্ষক।

$$\therefore \quad \frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=\left(\frac{\partial A}{\partial U}\right)_V\left[\frac{n}{A}+\frac{1}{A}\,\Sigma g_i-\Sigma\frac{g_i e^{\beta u_i}}{Ae^{\beta u_i}-1}\right]$$

$$+\left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\right)_V\left[U+\Sigma g_i u_i-\Sigma\frac{Ag_i u_i e^{\beta u_i}}{Ae^{\beta u_i}-1}\right]+\beta$$

সমীকরণ (15·39)-এর সাহায্যে n ও U-কে প্রকাশ করিলে, $\left(\frac{\partial A}{\partial U}\right)_V$ ও $\left(\frac{\partial\beta}{\partial U}\right)_V$-এর সহগ পৃথক্‌ভাবে শূন্য হইবে।

$$\therefore \quad \frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=\beta \quad \cdots \quad (15{\cdot}41a)$$

$$\text{কিন্তু} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=\frac{1}{T} \quad \cdots \quad (15{\cdot}41b)$$

সমীকরণ-দুটিকে একত্র করিয়া $\beta=\dfrac{1}{kT}$ । সুতরাং বণ্টন-সূত্রটি হইবে

$$n_i=\frac{g_i}{Ae^{\frac{u_i}{kT}}-1} \quad \cdots \quad (15{\cdot}42)$$

ধ্রুবক A : আদর্শ গ্যাস-অণুর কথা চিন্তা করা যাক। সমস্ত শক্তিই ইহাদের গতিশক্তি এবং এই জন্য $u_i=\dfrac{1}{2m}\,p_i^2$ । কণার শক্তি u_i ও

u_i+du_i-এর মধ্যে থাকার অর্থ এই যে, উহাদের ভরবেগ p_i ও p_i+dp_i-এর মধ্যে আছে। ইহাদের জন্য দশাস্থানে নির্দিষ্ট আয়তন

$$\Delta\tau_i = 4\pi p_i^2 dp_i V = 2\pi V\ (2m^3 u_i)^{\frac{1}{2}}\ du_i$$

$$\therefore \quad g_i = \frac{2\pi V(2m^3 u_i)^{1/2} du_i}{h^3}$$

সমীকরণ (15·42)-এ g_i-এর মান বসাইলে,

$$n_i = \frac{2\pi V(2m)^{3/2} u_i^{1/2} du_i}{h^3(Ae^{u_i/kT}-1)}$$

$$\text{অথবা, } dn_u = \frac{2\pi V(2m)^{3/2} u^{1/2} du}{h^3(Ae^{u/kT}-1)} \quad \cdots \quad (15{\cdot}43)$$

উপরের সমীকরণে u ও $u+du$ শক্তির মধ্যে থাকা কণাকে dn_u লেখা হইয়াছে। গতিবেগ c-এর হিসাবে লিখিলে,

$$dn_c = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}(\frac{1}{2}m)^{\frac{1}{2}} cmc\, dc}{h^3(Ae^{\frac{mc^2}{2kT}}-1)} = \frac{4\pi V m^3 c^2 dc}{h^3(Ae^{\frac{mc^2}{2kT}}-1)}$$

$A \gg 1$ অবস্থায়

$$dn_c = \frac{V}{A} \cdot \frac{4\pi m^3 c^2}{h^3} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc \quad \cdots \quad (15{\cdot}44)$$

পক্ষান্তরে বোল্‌ৎজ্‌মানের সনাতন বণ্টন সূত্র হইতেছে,

$$dn_c = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 dc \qquad [\text{ সমীকরণ } 15{\cdot}21\ ]$$

সমীকরণ (15·44) ও (15·21)-কে তুলনা করিলে

$$A = \frac{V}{nh^3}\ (2\pi mkT)^{3/2} \quad \cdots \quad (15{\cdot}45)$$

উপরের আলোচনা হইতে দেখা যায় যে, $V\to\infty$ এবং $n\to 0$ [গ্যাসের চাপ ও ঘনত্ব খুব কম] এবং সেই সঙ্গে T খুব বেশী হইলে $A \gg 1$।

এই সময় বোস-আইনস্টাইন ও সনাতন পরিসংখ্যানে পার্থক্য খুবই সামান্য। কিন্তু খুব কম উষ্ণতায় ঘনত্ব উল্লেখযোগ্যভাবে বৃদ্ধি পাইলে [$A\sim 1$] সনাতন পরিসংখ্যানের গৃহীত সিদ্ধান্তে পরিবর্তন প্রয়োজন হয়।

অতএব, গ্যাস-অণু বিক্রিয়াহীন হওয়া সত্ত্বেও বিশেষ অবস্থায়, আদর্শ গ্যাস হইতে উহার বিচ্যুতি ঘটিতে পারে। এই অবস্থায় গ্যাসকে অধঃপতিত গ্যাস (degenerate gas) বলা হয়। উল্লেখ করা যায় যে, আদর্শ গ্যাস হইতে এই বিচ্যুতি কিন্তু ভ্যান্‌-ডার-ওয়ালসের সমীকরণে অনুবন্ধ (incorporate) করা সম্ভব হয় নাই। এই বিচ্যুতির আসল কারণ এই যে, শূন্য ডিগ্রি কেল্‌ভিন উষ্ণতার কাছে উচ্চ চাপে গ্যাস-অণু সনাতন বলবিদ্যার পরিবর্তে কণা-বলবিদ্যা (quantum mechanics) দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয়।

এন্‌ট্রপি, আন্তর-শক্তি, অবস্থার সমীকরণ ও আপেক্ষিক তাপের হিসাব হইতে বোস-পরিসংখ্যান ও সনাতন পরিসংখ্যানের পার্থক্য আরও ভালোভাবে বুঝা যাইবে। সমীকরণ (15·40*b*) হইতে দেখা যায় যে, $A \geqslant 1$ অবস্থায় (non degenerate gas) এক গ্রাম-অণুর [এখানে $n = N$ (অ্যাভো-গ্যাড্রো সংখ্যা)] এন্‌ট্রপি হইবে

$$\frac{S}{k} = N\left[ln\ A + \frac{U}{RT}\right]$$

$$= N\left[ln\left\{\frac{V}{Nh^3}\cdot(2\pi mkT)^{3/2}\right\} + \frac{U}{RT}\right]$$

$$= N\left[ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2}\ ln\ T + ln\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} + \frac{U}{RT}\right] \cdots (15{\cdot}46)$$

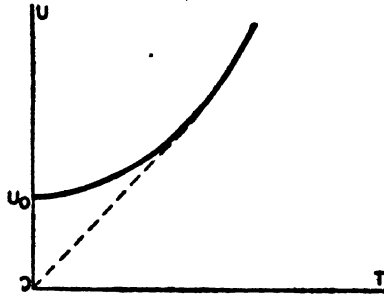
এন্‌ট্রপির পরম মান, দেখা যায় কণার মোট সংখ্যার উপর নির্ভর করে (ব্যাপক ধর্ম) এবং উহা হিসাব করিবার পক্ষে কোন বাধা নাই। কারণ $A > 1$ অবস্থায়—

আন্তর-শক্তি $U = \Sigma n_i u_i = \frac{3}{2}RT \quad \ldots \quad (15{\cdot}47)$

সনাতন পরিসংখ্যানে আন্তর-শক্তি সম্পর্কে আমরা একই সিদ্ধান্তে পৌঁছিয়াছি। বোস-পরিসংখ্যানে সম্পূর্ণ অধঃপতিত অবস্থায় গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ ও আপেক্ষিক তাপ যথাক্রমে,

$$P \simeq 1{\cdot}3\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}(kT)^{5/2} \quad \ldots \quad (15{\cdot}48)$$

$$ও\ C_v = \frac{19{\cdot}5}{4}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}k^{5/2}VT^{3/2} \quad \ldots \quad (15{\cdot}49)$$

সনাতন আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $T=0$ অবস্থায় $C_v \neq 0$। কিন্তু বোস-পরিসংখ্যানে $C_v=0$। এই সিদ্ধান্ত নের্নস্ট-এর তাপ-উপপাদ্যের সঙ্গে সঙ্গতিপূর্ণ।

চিত্র 15·1

উষ্ণতা বৃদ্ধি পাইতে থাকিলে গ্যাস অধঃপতন হইতে রক্ষা পায় (degeneracy is removed)। চিত্র (15·1)-এ পূর্ণ রেখাটি অধঃপতিত গ্যাসের জন্য এবং ভগ্ন রেখাটি আদর্শ গ্যাসের জন্য। উষ্ণতা কতদূর পর্যন্ত গ্যাস অধঃপতিত অবস্থায় থাকে, তাহা নির্ভর করে একক আয়তনে কণার সংখ্যা ও উহার ভরের উপর $\left[T \propto \dfrac{1}{m}(n/V)^{2/3}\right]$। কণার ভর বেশী হইলে এই উষ্ণতা কম হইবে। হাইড্রোজেন গ্যাসের ক্ষেত্রে স্বাভাবিক চাপ ও উষ্ণতায় $[T=300^\circ K$ ও $n/V \sim 3\times10^{19}cm^{-3}]$, $A \sim 3{\cdot}3\times10^4$ —এই সময় হাইড্রোজেন অধঃপতন-মুক্ত আদর্শ গ্যাস। উল্লেখ করা যায় যে, অতি শীতল অবস্থায় [পরম শূন্যের কাছে] উচ্চ চাপে degeneracy-র কারণে কোন গ্যাসের পক্ষেই আদর্শ গ্যাসের ধর্ম অক্ষুণ্ণ রাখা সম্ভব হয় না। অন্য কারণেও আদর্শ গ্যাস হইতে বিচ্যুতি ঘটিবে—ভ্যান্-ডার-ওয়াল্‌সের সমীকরণে এই কারণগুলিকে ধরা হইয়াছে। কেবলমাত্র বোস-পরিসংখ্যান-জনিত গ্যাসের বিচ্যুতি পরীক্ষার সাহায্যে পরিমাপ করিতে যাওয়া এই কারণে সম্ভব নয়। পরোক্ষ প্রমাণে বোস-পরিসংখ্যানের যথার্থতা প্রমাণিত হইয়াছে। যেমন, বোস-পরিসংখ্যান হইতে দেখা যায় তরল He I, $3{\cdot}12^\circ K$ উষ্ণতায় তরল He II-তে রূপান্তরিত হইবে। পরীক্ষা হইতে দেখি এই উষ্ণতা $2{\cdot}18^\circ K$। পরবর্তী অনুচ্ছেদে বোস-আইনস্টাইন পরিসংখ্যান হইতে প্ল্যাঙ্কের বণ্টন সূত্র প্রমাণ করা হইবে।

(b) ফার্মি-ডিরাক বণ্টন সূত্র (Fermi-Dirac distribution law)—

বোস-আইনস্টাইন বণ্টন সূত্রের মতো একই পদ্ধতিতে ফার্মি-ডিরাক বণ্টন সূত্রে পৌঁছানো যাইতে পারে। এক্ষেত্রে সমীকরণ (15·34) হইতে শুরু করিতে হইবে।

$$\frac{S}{k}=\sum ln\ g_i\,!-\sum ln\ n_i\,!-\sum ln\ (g_i-n_i)\,!$$

স্টার্লিং-এর সূত্রের সাহায্যে লিখিতে পারি

$$\frac{S}{k}=\sum g_i\ ln\ g_i-\sum n_i\ ln\ n_i-\sum(g_i-n_i)\ ln\ (g_i-n_i)$$

অথবা, $\frac{\delta S}{k}=\sum\delta n_i\,[-ln\ n_i+ln\ (g_i-n_i)]$

সাম্যাবস্থার সর্ত অনুযায়ী,

$$\sum\delta n_i\,[-ln\ n_i+ln\ (g_i-n_i)]=0$$

পরবর্তী অংশে একই পদ্ধতিতে অগ্রসর হইলে

$$n_i=\frac{g_i}{Ae^{\beta u_i}+1} \qquad \cdots \qquad (15{\cdot}50)$$

একইভাবে প্রমাণ করা যায় $\beta=\frac{1}{kT}$। আপাতদৃষ্টিতে বোস-আইনস্টাইন ও ফার্মি-ডিরাক পরিসংখ্যানে বিশেষ কোন পার্থক্য লক্ষ্য করা যায় না। প্রথম ক্ষেত্রে হরে 1-এর আগের চিহ্নটি ঋণাত্মক কিন্তু দ্বিতীয় ক্ষেত্রে উহা ধনাত্মক হইবে। সেজন্য ফার্মি-পরিসংখ্যানে 0 হইতে ∞-র মধ্যে A-র যে-কোন মান নির্দিষ্ট হইতে পারে। উপরের সমীকরণ হইতে $A \gg 1$ অবস্থায় [উষ্ণতা বেশী ও ঘনত্ব কম] সনাতন বণ্টন সূত্রে পৌঁছাইব। গ্যাসের ক্ষেত্রে ফার্মি-বণ্টন-সূত্রকে পরীক্ষার মাপকাঠিতে যাচাই করিতে যাওয়া এই কারণেই অর্থহীন। ইলেকট্রন গ্যাসের ক্ষেত্রে পরিস্থিতির সম্পূর্ণ পরিবর্তন হয়। পরিবাহীতে গড়ে প্রত্যেকটি পরমাণুতে একটি করিয়া ইলেকট্রন ধরিলেও ইলেকট্রনের সংখ্যা খুব বেশী হইবে, উপরন্তু ইলেকট্রনের ভর খুব কম সেজন্য স্বাভাবিক উষ্ণতায় $A \gg 1$। এই কারণেই ইলেকট্রন গ্যাসের পক্ষে আদর্শ সনাতন গ্যাসের (classical ideal gas) ধর্ম অক্ষুণ্ণ রাখা সম্ভব নয়।

ইলেকট্রনের ঘূর্ণন অক্ষ (spin axis) z-অক্ষের অভিমুখে [z চুম্বক বলক্ষেত্রের দিক ; $H \to 0$] নতুবা উহার বিপরীত দিকে থাকে। এই কারণে u_i ও $u_i + du_i$ শক্তির মধ্যে,

$$g_i = 2 \times \frac{2\pi V(2m)^{3/2} u_i^{1/2} du_i}{h^3}$$

$$\therefore \quad n_i = \frac{4\pi V(2m)^{3/2} u_i^{1/2} du_i}{h^3(Ae^{u_i/kT} + 1)} \qquad \cdots \qquad (15\text{·}51)$$

$A \geqslant 1$ অবস্থায় এই সমীকরণটিতে হরে 1 লেখা নিরর্থক। এই অবস্থায় ইলেকট্রন গ্যাসে আদর্শ গ্যাসের প্রকৃতিগত ধর্ম লক্ষ্য করা যায়। ইহা ইলেকট্রন গ্যাসের অধঃপতন-মুক্ত অবস্থা। এই সময়ে

$$n_i = \frac{4\pi V(2m)^{3/2} u_i^{1/2} e^{-u_i/kT}}{h^3 A} du_i \qquad \cdots \qquad (15\text{·}52)$$

মোট কণার সংখ্যা

$$n = \sum n_i = \frac{8\pi V(2mkT)^{3/2}}{h^3 A} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx \quad [x = (u_i/kT)^{1/2}]$$

$$\text{অথবা,} \quad n = \frac{8\pi V(2mkT)^{3/2}}{h^3 A} \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$= \frac{2V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 A}$$

ইলেকট্রন গ্যাস অধঃপতন-মুক্ত অবস্থায় থাকিবার সর্ত হইতেছে

$$A = \frac{2}{h^3} \cdot \frac{V}{n} (2\pi mkT)^{3/2} \geqslant 1 \qquad \cdots \qquad (15\text{·}53)$$

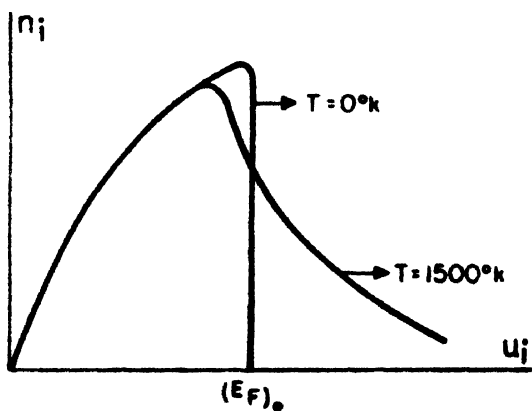
মুক্ত ইলেকট্রনের ক্ষেত্রে $n/V \sim 10^{28}$, এই সঙ্গে অন্যান্য ধ্রুবক রাশিগুলির মান বসাইয়া হিসাব করিলে দেখা যায় যে, T কয়েক হাজার ডিগ্রী কেল্‌ভিন হইলে তবেই ইহা সম্ভব হয়। সুতরাং স্বাভাবিক উষ্ণতায় ($T = 300°K$) ইলেকট্রন গ্যাস সম্পূর্ণরূপে অধঃপতিত অবস্থায় থাকে।

গ্যাস সম্পূর্ণরূপে অধঃপতিত অবস্থায় থাকিবার সর্ত হইতেছে $A \leqslant 1$।

এই কারণে $A=e^{-E_F/kT}$ লেখা যাইতে পারে। সমীকরণ (15·51) হইতে

$$n_i=\frac{4\pi V(2m)^{3/2}u_i^{1/2}du_i}{h^3\left[e^{\frac{u_i-E_F}{KT}}+1\right]}$$

মনে করা যাক, $T=0°K$ উষ্ণতায় $E_F=(E_F)_0$। $u_i>(E_F)_0$ অবস্থায় $n_i=0$ এবং $u_i<(E_F)_0$ অবস্থায় $n_i=g_i=\frac{4\pi V(2m)^{3/2}u_i^{1/2}du_i}{h^3}$।

এই সময়ে $(E_F)_0$ শক্তি পর্যন্ত প্রত্যেকটি অবস্থায় একটি করিয়া ইলেকট্রন থাকিবে। কিন্তু তাহার চেয়ে বেশী শক্তিতে একটিও ইলেকট্রন থাকা সম্ভব নয় [চিত্র 15·2]। শূন্য ডিগ্রি কেলভিন উষ্ণতায় এই সর্বোচ্চ শক্তি সীমা $(E_F)_0$-কে ঐ উষ্ণতায় 'ফার্মি-শক্তি' [Fermi-energy] বলা হয়।

চিত্র 15·2

$$n=\Sigma n_i=\int_0^{(E_F)_0}\frac{4\pi V(2m)^{3/2}u^{1/2}du}{h^3}$$

$$=\frac{8\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}(E_F)_0^{3/2}$$

অথবা, $$(E_F)_0=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{8\pi V}\right)^{2/3}$$

হিসাব করিলে দেখা যায় যে $(E_F)_0$ কয়েক ইলেকট্রন-ভোল্ট (e.v) মাত্র। উষ্ণতা পরিবর্তনে ফার্মি শক্তির পরিবর্তন হয়। দেখা যায়—

$$E_F=(E_F)_0\left[\frac{\pi(kT)^2}{12(E_F)_0^2}\right]$$

পূর্বেই উল্লেখ করা হইয়াছে যে, $A \ll 1$ হইল গ্যাসের অধঃপতিত অবস্থা এবং এই সময়

$$\ln A = \frac{-E_F}{kT} \simeq \frac{-h^2}{2mkT}\left(\frac{3n}{8\pi V}\right)^{2/3}$$

সনাতন পরিসংখ্যানের সিদ্ধান্ত অনুসারে $T=0$ অবস্থায় গ্যাস-অণুর প্রত্যেকটি স্থির থাকে ও উহাদের মোট শক্তি শূন্য। কিন্তু ফার্মি-ডিরাক পরিসংখ্যানে দেখিতেছি যে, এই অবস্থায় অণুগুলির গড়-শক্তি

$$(u)_0 = \frac{1}{n}\,(\Sigma n_i u_i) = \frac{1}{n}\int_0^{(E_F)_0} \frac{4\pi V(2m)^{3/2} u^{3/2} du}{h^3}$$

$$= \left[\frac{1}{n}\frac{4\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\right]\frac{2}{5}\,(E_F)_0^{5/2}$$

$$= \frac{3}{5}\,(E_F)_0$$

এই শক্তিকে 'শূন্য-অবস্থার শক্তি' (zero-point energy) বলা হয় [চিত্র 15·1]। ফার্মি-পরিসংখ্যানের একটি উল্লেখযোগ্য সাফল্য হইতেছে এই যে, ইহা 'শূন্য অবস্থার শক্তি'-কে ব্যাখ্যা করিতে পারে। পাউলির অপবর্জন নীতির কারণেই এই অস্বাভাবিক পরিস্থিতির উদ্ভব হইয়াছে।

ফার্মি-ডিরাক বণ্টন সূত্র অনুযায়ী চিত্র (15·2)-এ 1500°K ও 0°K উষ্ণতায় কণার শক্তি-বণ্টন দেখানো হইয়াছে। শূন্য ডিগ্রি কেল্‌ভিন উষ্ণতায় $(E_F)_0$ শক্তিতে বণ্টন-লেখটি হঠাৎ-ই নামিয়া আসিয়াছে। কিন্তু উষ্ণতা-বৃদ্ধিতে $(E_F)_0$ শক্তির পরেও ইলেকট্রন থাকিতে পারে। অবশ্য এই অংশে কণার সংখ্যা খুবই কম। এই অংশটি মোটামুটিভাবে ম্যাক্সওয়েলের বণ্টন-সূত্র অনুসরণ করিতেছে বলা যায়। উষ্ণতা-বৃদ্ধির ফলে ইলেকট্রনের মোট শক্তির বিশেষ তারতম্য হয় না। এই কারণে আপেক্ষিক তাপে ইলেকট্রনের অবদান খুবই সামান্য। পরবর্তী অনুচ্ছেদে এই সম্পর্কে বিশদভাবে আলোচনা করা হইবে।

সম্পূর্ণ অধঃপতিত অবস্থায় ফার্মিয়ন গ্যাসের জন্য প্রমাণ করা যায়

$$U \simeq \frac{3}{5}\frac{NE_F}{V}\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right]$$

$$\frac{2}{5}\frac{NE_F}{V}\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right]$$

$$\text{ও } C_v \simeq \frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{E_F}\cdot R$$

$T=0$ অবস্থায় $C_v=0$, এই সিদ্ধান্ত নের্ন্‌স্টের তাপ-উপপাদ্যের সঙ্গে সঙ্গতিপূর্ণ। উষ্ণতা-বৃদ্ধির সঙ্গে C_v বৃদ্ধি পায় এবং খুব ধীরে প্রান্তিক মান $C_v=\frac{3}{2}R$-এ পৌঁছায়।

15·14 কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানের প্রয়োগ (Application of Quantum Statistics) :

(a) সাম্যাবস্থায় আলোক কণার বণ্টন ও প্ল্যাঙ্কের সূত্র (Equilibrium distribution of photon and Planck's distribution law)—1924 খ্রীঃ সত্যেন্দ্রনাথ বোস আলোক কণার সাম্য-বণ্টন বিচার করিয়া কৃষ্ণ বিকিরণ সম্পর্কে প্ল্যাঙ্কের সূত্র প্রমাণ করিবার একটি বিকল্প পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন। সত্যেন্দ্রনাথের এই যুগান্তকারী প্রবন্ধ হইতেই কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানের সূত্রপাত। এখানে সংক্ষেপে বোসের এই প্রমাণটি দেওয়া হইল।

আলোকে কণা হিসাবে চিন্তা করিলে উহার শক্তি $u=h\nu$ এবং ভরবেগ $p=h\nu/c$—এক্ষেত্রে ν আলোক তরঙ্গের কম্পাঙ্ক। বিকিরণে কম্পাঙ্ক ν ও $\nu+d\nu$-এর মধ্যে থাকা তরঙ্গে শক্তি জানিতে গেলে u ও $u+du$ শক্তির মধ্যে কণার সংখ্যা স্থির করিতে হইবে—কণাগুলির প্রত্যেকটির শক্তি $h\nu$।

আলোক কণার সাম্য-বণ্টন স্থির করিতে দুইটি বিষয়ে সচেতন থাকিতে হইবে—

1. বোসন-এর সাম্য-বণ্টন হিসাব করিতে কণার সংখ্যা স্থির থাকে বলিয়া ধরা হইয়াছে। কিন্তু আলোক কণা বা photon-এর ক্ষেত্রে ইহা প্রযোজ্য নয়। এখানে সাম্যাবস্থার সর্ত হইবে,

$$\delta S=0 \text{ ও সেই সঙ্গে } \Sigma n_i u_i = \text{ধ্রুবক}$$

একইভাবে প্রমাণ করা যায় যে, সাম্যাবস্থায় আলোক কণার বণ্টন হইবে

$$n_i=\frac{g_i}{e^{u_i/kT}-1}$$

2. আলোক তির্যক-তরঙ্গ—polarisation-এর কারণে ν_i ও $\nu_i+d\nu_i$ কম্পাঙ্কের মধ্যে

$$g_i=2\times\frac{4\pi(h\nu/c)^2d(h\nu/c)}{h^3}V$$

$$=\frac{8\pi V\nu^2d\nu}{c^3}$$

$$\therefore\quad u_\nu d\nu=\frac{n_ih\nu}{V}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3(e^{h\nu/kT}-1)}d\nu$$

$u_\nu d\nu$ পাত্রস্থিত বিকিরণে একক আয়তনে কম্পাঙ্ক ν ও $\nu+d\nu$-এর মধ্যে শক্তি নির্দেশ করিতেছে।

(*b*) **ইলেকট্রন গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ** (Heat capacity of electron gas)—

ফার্মি-পরিসংখ্যানের একটি উল্লেখযোগ্য সাফল্য হইতেছে যে, ধাতব পদার্থের আপেক্ষিক তাপে মুক্ত ইলেকট্রনের ভূমিকা সম্পর্কে ইহা সঠিকভাবে আলোকপাত করে। সনাতন পরিসংখ্যানে, N সংখ্যক পরমাণুর (এক গ্রাম-অণু ধরা যাক) প্রত্যেকটিতে একটি করিয়া ইলেকট্রন ধরিলে পরিবাহী ইলেকট্রনের (conduction electron) জন্য তাপগ্রাহিতা হইবে 3/2 R=3 ক্যালরি এবং মোট তাপগ্রাহিতা হইবে 9 ক্যালরি। কিন্তু পরীক্ষা হইতে দেখা যায় যে পরিবাহী ইলেকট্রনের অবদান খুবই সামান্য —খুব বেশী হইলে ·03 ক্যালরি। কি করিয়া ইহা সম্ভব যে ধাতব পদার্থে মুক্ত ইলেকট্রনগুলি তড়িৎ প্রবাহের সময় অংশ গ্রহণ করে কিন্তু তাপগ্রাহিতায় উহাদের কোন অংশ থাকে না!

চিত্র (15·2)-এ অঙ্কিত বণ্টন-লেখ-দুইটির দিকে দৃষ্টি দেওয়া যাক। ধাতব পদার্থকে 0°K হইতে T°K উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হইলে প্রত্যেকটি ইলেকট্রনই যে kT শক্তি সংগ্রহ করিবে এমন নয় (সনাতন পরিসংখ্যানে ইহাই চিন্তা করা হইয়াছে)। কেবলমাত্র যে ইলেকট্রনগুলির শক্তি (E_F-kT)-র মধ্যে তাহারাই এইভাবে তাপ শক্তি সংগ্রহ করিয়া সক্রিয় অবস্থায় আসিতে পারে (thermally excited)। N সংখ্যক ইলেকট্রনের মধ্যে কেবলমাত্র $N(T/T_F)$ সংখ্যক $\left[T_F=\frac{E_F}{k}\right]$ ইলেকট্রনের পক্ষে,

এইভাবে সক্রিয় অবস্থায় আসা সম্ভব। সুতরাং, এক গ্রাম-অণু পদার্থে ইলেকট্রনের তাপীয় শক্তি হইবে,

$$U_{el} \simeq \frac{NT}{T_F} \cdot kT$$

এইজন্য আপেক্ষিক তাপ

$$C_{el} = \frac{\delta U_{el}}{\delta T} \simeq \frac{NkT}{T_F},$$

$T_F \sim 5 \times 10^4$; এবং স্বাভাবিক উষ্ণতায় $T/T_F \simeq {}^{\cdot}01$.

ধাতব পদার্থে ইলেকট্রন গ্যাস তাপ-পরিবাহিতা ও তড়িৎ-পরিবাহিতার কারণ ধরা হয়। ভিডেমান্-ফ্রাঞ্জের (Wiedemann-Franz) সূত্র ধাতব পদার্থে তাপ-পরিবাহিতাঙ্ক ও তড়িত-পরিবাহিতাঙ্কের সম্পর্ক নির্দেশ করে। ফার্মি-বণ্টন-সূত্র হইতে এ সম্পর্কে সঠিক সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়। তাপীয় ইলেকট্রন (thermionic emission), আলোক-তড়িৎকণার (photo electricity) উৎপত্তি এবং ক্ষার ধাতুর চুম্বকত্ব (paramagnetism of alkali metals) ইত্যাদি নানাবিধ পরীক্ষার ফলাফল ব্যাখ্যা করিবার পর ফার্মি-পরিসংখ্যানের যথার্থতা সংশয়াতীতভাবে প্রমাণিত হইয়াছে।

প্রশ্নমালা

1. বোল্ৎজ্‌মানের সূত্রটিকে প্রমাণ কর। এই সম্পর্কে প্ল্যাঙ্কের প্রতিবেদন বুঝাইয়া বল।

2. তাপগতীয় সম্ভাব্যতা ও গাণিতিক সম্ভাব্যতার পার্থক্য বুঝাইয়া বল। সনাতন পরিসংখ্যানে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব করিবার পদ্ধতিটি বিশদভাবে বুঝাইয়া দাও।

3. সনাতন ও কোয়াণ্টাম পরিসংখ্যানে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব-পদ্ধতিতে মূল পার্থক্যের উল্লেখ কর। বোস-আইনস্টাইন ও ফার্মি-ডিরাক পরিসংখ্যানে মূল পার্থক্য কোথায়?

4. সনাতন পরিসংখ্যানের ভিত্তিতে শক্তি u_i ও $u_i + du_i$-এর মধ্যে কণার সংখ্যা স্থির কর।

5. ম্যাক্সওয়েলের শক্তি-বণ্টন সূত্রটি প্রমাণ কর। ঐ সূত্রটির সাহায্যে দেখাও যে, গতিবেগ c ও $c+dc$-র মধ্যে কণার সংখ্যা,

$$dn_c = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k\mathrm{T}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2k\mathrm{T}}} c^2 dc$$

6. শক্তির সম-বণ্টন সূত্রটি প্রমাণ কর।

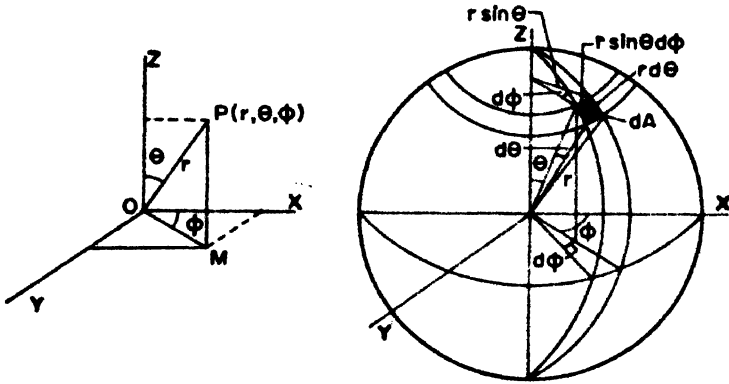
7. বোস-আইনস্টাইন পরিসংখ্যানের ভিত্তিতে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব কর, এবং পরে শক্তি-বণ্টন সূত্রটিকে প্রমাণ কর। কোন্ অবস্থায় ঐ সূত্র হইতে সনাতন বণ্টন সূত্রে উপনীত হওয়া যায়?

8. ফার্মি-ডিরাক পরিসংখ্যানে তাপগতীয় সম্ভাব্যতা হিসাব কর এবং শক্তি-বণ্টন সূত্রটিকে প্রমাণ কর। ফার্মি-শক্তি বলিতে কি বুঝ?

9. বোসের পদ্ধতিতে কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-বণ্টন সূত্রটি প্রমাণ কর।

পরিশিষ্ট 1

ধ্রুবীয় গোলীয় স্থানাঙ্ক ও ঘনকোণের পরিমাপ

ত্রিমাত্রিক ভূমিতে (three dimensional space) কোন বিন্দুর অবস্থান নির্দেশ করিতে আমরা সাধারণতঃ কার্তেজীয় পদ্ধতি গ্রহণ করিয়া থাকি। পরস্পরের সঙ্গে লম্বভাবে থাকা তিনটি রেখা OX, OY ও OZ-কে তিনটি অক্ষ ধরিয়া নির্দিষ্ট বিন্দু হইতে YZ, ZX ও XY তলের লম্ব-দূরত্বকে যথাক্রমে x, y ও z বলা হয়। এক্ষেত্রে (x, y, z) নির্দিষ্ট বিন্দু P-এর স্থানাঙ্ক নির্দেশ করে।

চিত্র 1

ধ্রুবীয়-গোলীয়-পদ্ধতিতেও ত্রিমাত্রিক ভূমিতে কোন বিন্দুর স্থানাঙ্ক নির্দেশ করা চলে। এজন্য, নির্দেশ তন্ত্রের মূলবিন্দু O-কে P বিন্দুর সহিত যুক্ত করা হয়। P বিন্দু হইতে XY-তলে PM লম্ব অঙ্কন করা হইল।

মনে করি, $OP = r$, $\angle POZ = \theta$ এবং $\angle XOM = \phi$। কার্তেজীয় স্থানাঙ্ক (x, y, z)-এর পরিবর্তে ধ্রুবীয় গোলীয় স্থানাঙ্ক (r, θ, ϕ)-এর সাহায্যে P-বিন্দুকে নির্দিষ্ট করা চলে।

(x, y, z) এবং (r, θ, ϕ)-এর মধ্যে সম্পর্ক—

$$x = r \sin\theta \cos\phi \qquad\qquad \left[\begin{array}{l} 0 \le r \le \infty \\ 0 \le \theta \le \pi \\ 0 \le \phi \le 2\pi \end{array}\right]$$
$$y = r \sin\theta \sin\phi$$
$$z = r \cos\theta$$

এক্ষণে প্রশ্ন হইল একটি অণু-তল কোন নির্দিষ্ট বিন্দুতে যে-ঘনকোণ উৎপন্ন করে, ধ্রুবীয়-গোলীয়-স্থানাঙ্কের হিসাবে তাহার পরিমাপ কি হইবে ?

তলটি অত্যন্ত ক্ষুদ্র হইলে উহাকে r ব্যাসার্ধের গোলক পৃষ্ঠে (গোলকের কেন্দ্র ঐ নির্দিষ্ট বিন্দু এবং r ঐ বিন্দু হইতে তলটির লম্ব দূরত্ব) একটি অণু-আয়তক্ষেত্র চিন্তা করা যায়। অণু-তলটি স্থানাঙ্ক r, θ ও $\theta+d\theta$, ϕ ও $\phi+d\phi$-এর মধ্যে আবদ্ধ থাকিলে ঐ আয়তক্ষেত্রের সন্নিহিত দুই বাহুর দৈর্ঘ্য হইবে $rd\theta$ ও $r \sin\theta\, d\phi$।

∴ অণু-তলের ক্ষেত্রফল $dS = r^2 \sin\theta\, d\theta d\phi$

এবং ঐ বিন্দুতে dS কর্তৃক উৎপন্ন ঘনকোণ

$$d\omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\phi}{r^2} = \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$

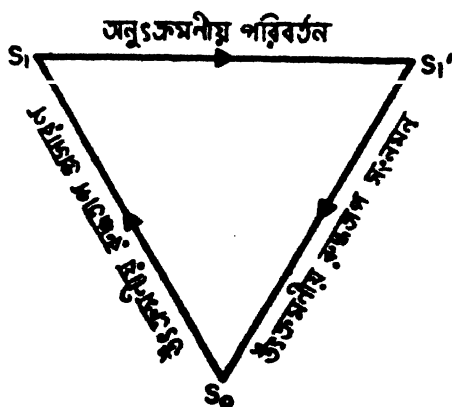
পরিশিষ্ট 2

ভিনের সূত্রের প্রমাণ

বিকিরকের নিঃসরণ ক্ষমতা তরঙ্গদৈর্ঘ্যের উপর নির্ভর করে, অন্যদিকে উষ্ণতা পরিবর্তনে মোট বিকিরণের তারতম্য হয়। এই কারণে অনুমান করা যায় যে, T উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণে λ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে বিকিরণ λ ও T-এর কোন অপেক্ষক হইবে। প্রশ্ন হইল, এই অপেক্ষকটিকে (শক্তি-বণ্টন সূত্র) কিভাবে জানিতে পারি ? এজন্য একটি আদর্শ পরীক্ষা-ব্যবস্থা কল্পনা করা যাক, যাহার ফলে λ ও T-এর পরিবর্তন হয় এবং ইহার ফলে $u_\lambda\, d\lambda$-র কি পরিবর্তন হয়, তাহা পর্যালোচনা করিয়া শক্তি-বণ্টন সূত্র জানিতে পারিব।

মনে করি, একটি আবদ্ধ পাত্রে সাম্য বিকিরণ (কৃষ্ণ বিকিরণ) রহিয়াছে। পাত্রটি তাপ-অন্তরক এবং উহার ভিতরের দেওয়ালটি এমন যে, আপতিত বিকিরণ সম্পূর্ণরূপে প্রতিফলিত হয়। আবদ্ধ পাত্র এবং বিকিরণের উষ্ণতা ধরা যাক T। খুব ধীরে দেওয়ালটি বাহিরের দিকে সরিয়া গেলে (গতিবেগ $v \ll c$) রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণে বিকিরণের অন্তিম উষ্ণতা T′ [$T' < T$] হইবে। রুদ্ধতাপ পরিবর্তনে কৃষ্ণ বিকিরণ সম্পর্কে এই সিদ্ধান্তগুলি গ্রহণ করা যায়—

1. পরিবর্তিত অবস্থায় পাত্রস্থিত বিকিরণ T′ উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণ।

প্রমাণ: মনে করি, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের পর বিকিরণ T′ উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণ হইতে ভিন্ন। এমন হইতে পারে যে, প্রসারণের পর শক্তি-ঘনত্ব T′ উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণে শক্তি-ঘনত্বের সমান, কিন্তু ঐ উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণে বিভিন্ন তরঙ্গদৈর্ঘ্যে যে-ভাবে শক্তি-বণ্টন হইয়াছে পাত্রের বিকিরণে ঠিক সেইভাবে শক্তি-বণ্টন হয় নাই। সম্প্রসারণের পর পাত্রের অভ্যন্তরে T′ উষ্ণতার অত্যন্ত ক্ষুদ্র একটি কৃষ্ণ বস্তুকে (তাপগ্রাহিতা বিকিরণের তুলনায় খুবই সামান্য) প্রবেশ করানো হইল। অনুৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে পাত্রের বিকিরণ কৃষ্ণ বিকিরণে রূপান্তরিত হইবে—অর্থাৎ এই সময়ে শক্তির ঘনত্ব ও বিভিন্ন তরঙ্গদের্ঘ্যে শক্তি-বণ্টন T′ উষ্ণতার কৃষ্ণ বিকিরণের অনুরূপ। কৃষ্ণ বস্তুটিকে পাত্রের ভিতরে রাখিয়া বিকিরণকে উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে প্রারম্ভিক আয়তনে সংনমিত করা হইল।

চিত্র 2

এই আবর্তনে—$\oint dS = 0$

$$\therefore \quad (S_1 - S_0) + (S_1' - S_1) + (S_0 - S_1') = 0 \qquad \cdots \quad (1)$$

S_0, S_1 ও S_1' যথাক্রমে প্রারম্ভিক অবস্থায়, রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় প্রসারণের অব্যবহিত পরে এবং অনুৎক্রমনীয় পরিবর্তন শেষে বিকিরণের এনট্রপি। রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনের কারণে $S_1 = S_0$ এবং $S_1' = S_0$।

$$\therefore \quad S_1' = S_1$$

অতএব রুদ্ধতাপ প্রসারণের পরেও কৃষ্ণ বিকিরণ, কৃষ্ণ বিকিরণই থাকিবে।

2. কৃষ্ণতাপ উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে তরঙ্গদৈর্ঘ্য λ এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যে—$\frac{d\lambda}{\lambda}=\frac{1}{3}\frac{dV}{V}$

প্রমাণ : মনে করি, আবদ্ধ পাত্রটি একটি ফাঁপা গোলক এবং উহার দেওয়াল পূর্ণ প্রতিফলকে তৈয়ারী। ঐ দেওয়াল v-গতিবেগে ($v \ll c$) বাহিরের দিকে অগ্রসর হইয়াছে। এই সময় গোলকের ভিতরের তলে বিকিরণ বারবার প্রতিফলিত হইতে থাকিবে। ডপ্‌লারের সূত্র অনুযায়ী (Doppler principle) দেওয়াল বাহিরের দিকে v গতিবেগে অগ্রসর হইবার সময় ν কম্পাঙ্কের বিকিরণ দেওয়াল গাত্রে লম্বভাবে আপতিত হইলে উহার কম্পাঙ্ক ν' বলিয়া বোধ হইবে—এবং,

$$\nu'=\nu\left(\frac{c-v}{c}\right)$$

গতিশীল তল হইতে প্রতিফলিত বিকিরণের কম্পাঙ্ক ν'-এর স্থলে আপাতদৃষ্টিতে ν'' হইবে। এবং এক্ষেত্রে—

$$\nu''=\nu'\left(\frac{c}{c+v}\right)$$

প্রথম ক্ষেত্রে গ্রাহক উৎসের বিপরীত দিকে এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে উৎস গ্রাহকের বিপরীত দিকে অগ্রসর হইতেছে এইরূপ চিন্তা করা হইয়াছে। প্রতিটি আপতন ও প্রতিফলনে কম্পাঙ্কে মোট পরিবর্তন

$$d\nu=\nu''-\nu=-\frac{2v}{c}\nu \qquad [v \ll c]$$

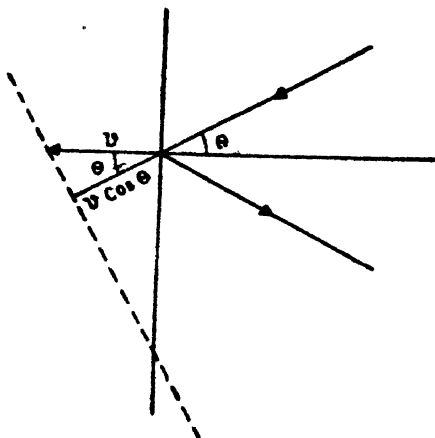
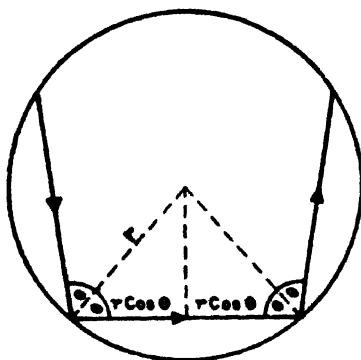
$$\therefore \quad \frac{d\nu}{\nu}=\frac{-2v}{c}, \text{ অথবা } \frac{d\lambda}{\lambda}=-\frac{d\nu}{\nu}=\frac{2v}{c}$$

$$[\because \quad \nu\lambda=c \text{ (ধ্রুবক)}]$$

আপতন কোণ θ-হইলে (চিত্র-3)— $\frac{d\lambda}{\lambda}=\frac{2v\cos\theta}{c}$

গোলকের ভিতরের তলে কোন একটি বিন্দুতে প্রতিফলিত রশ্মি দ্বিতীয় বিন্দুতে আপতিত হওয়ার পূর্বে $2r\cos\theta$ দূরত্ব অতিক্রম করে (চিত্র 4)

—এই জন্য সময় লাগে $(2r \cos\theta)/c$ সেকেণ্ড। প্রতি সেকেণ্ডে $(c/2r \cos\theta)$-বার আপতন ও প্রতিফলনে তরঙ্গদৈর্ঘ্যে পরিবর্তন

$$d\lambda = \frac{2v \cos\theta}{c} \cdot \frac{c}{2r \cos\theta} \cdot \lambda = \frac{v\lambda}{r}$$

চিত্র 3 চিত্র 4

প্রতি সেকেণ্ডে গোলকের ব্যাসার্ধ dr বৃদ্ধি পাইলে $v = dr$, এবং এই কারণে

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{dr}{r}$$

গোলকের আয়তন, $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, এইজন্য ; $\frac{dr}{r} = \frac{1}{3}\frac{dV}{V}$

$$\therefore \quad \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{dr}{r} = \frac{1}{3}\frac{dV}{V} \qquad \ldots \qquad (1)$$

3. উষ্ণতার তারতম্যে (রুদ্ধতাপ প্রসারণে উষ্ণতার পরিবর্তন হয়) তরঙ্গদৈর্ঘ্যে পরিবর্তন হয় এবং এই সময় $\lambda T =$ ধ্রুবক।

প্রমাণ : পাত্রে বিকিরণের চাপ $P = \frac{u(T)}{3}$, ফলে প্রসারণের সময় বিকিরণ কার্য করিবে। রুদ্ধতাপ-পরিবর্তনে আন্তর-শক্তির বিনিময়ে এই কার্য সম্পন্ন হয়, এবং উষ্ণতা হ্রাস পায়। এইভাবে একই সঙ্গে তরঙ্গদৈর্ঘ্য ও উষ্ণতা দুয়েরই পরিবর্তন হয়।

প্রথম সূত্র অনুসারে, $\delta Q = dU + PdV$

উৎক্রমনীয় পরিবর্তনে $\delta Q = 0$; সেই কারণে $d[u(T)V] + PdV = 0$

অথবা, $[u(T) + P]\, dV + Vdu(T) = 0$

$$\therefore \quad \tfrac{4}{3}u(T)dV + Vdu(T) = 0 \quad \left[\because \; P = \frac{u}{3}(T)\right]$$

অথবা $$\frac{du(T)}{u(T)} = -\frac{4}{3}\frac{dV}{V} \qquad \cdots \qquad (2)$$

স্টিফান-বোল্‌ৎজ্‌মানের সূত্র অনুসারে $u(T) = aT^4$

$$\therefore \quad \frac{du(T)}{u(T)} = 4\frac{dT}{T} \qquad \cdots \qquad (3)$$

সমীকরণ (1), (2) ও (3)-কে একত্র করিলে

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = -\frac{dT}{T}$$

অথবা $\lambda T =$ ধ্রুবক

রুদ্ধতাপ উৎক্রমনীয় পদ্ধতিতে আয়তন প্রসারণে বিকিরণের উষ্ণতা হ্রাস পাইয়া T' হইবে এবং একই সঙ্গে নির্দিষ্ট তরঙ্গদৈর্ঘ্য বৃদ্ধি পাইয়া λ' হইবে। এই পরিবর্তন এমনভাবে হয় যে,

$$\lambda T = \lambda' T'.$$

4. λ ও T-এর পরিবর্তনে $\lambda^5 u_\lambda(T) =$ ধ্রুবক।

রুদ্ধতাপ-আয়তন-পরিবর্তনের সময় বিকিরণ আন্তর-শক্তির বিনিময়ে কার্য করে—এই কারণে $u_\lambda(T) \neq u_{\lambda'}(T')$। পাত্রের বিকিরণে কেবলমাত্র λ হইতে $\lambda + d\lambda$ তরঙ্গদৈর্ঘ্যে পৃথক্‌ভাবে চিন্তা করা যাক। রুদ্ধতাপ-পরিবর্তনে $\Delta W = -\Delta U$।

এই কারণে—

$$\tfrac{1}{3}u_\lambda(T)d\lambda\Delta V = -\Delta[Vu_\lambda(T)d\lambda]$$
$$= -u_\lambda(T)d\lambda\Delta V - Vd\lambda\Delta u_\lambda(T) - Vu_\lambda(T)\Delta(d\lambda)$$

অথবা, $$\frac{4}{3}\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta u_\lambda(T)}{u_\lambda(T)} + \frac{\Delta(d\lambda)}{d\lambda} = 0$$

অথবা, $\frac{5\Delta\lambda}{\lambda}+\frac{\Delta u_\lambda(T)}{u_\lambda(T)}=0$ $\left[\frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V}=\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right.$ এবং $\left.\frac{\Delta d\lambda}{d\lambda}=\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right]$

সমাকলের পরে—

$$\lambda^5 u_\lambda(T) = \text{ধ্রুবক} = \lambda'^5 u_{\lambda'}(T')$$

উপরের সমীকরণে ডানদিকে $\lambda'=\lambda\frac{T}{T'}$। u_λ-যেহেতু T-এর অপেক্ষক, সেই কারণে উপরের সমীকরণে ধ্রুবকটি অবশ্যই T-এর কোন অপেক্ষক হইবে। কিন্তু ধ্রুবকটি T-এর এমনই একটি অপেক্ষক, যে রুদ্ধতাপ-আয়তন-পরিবর্তনে λ ও T-এর পরিবর্তনে অপেক্ষকটির কোন পরিবর্তন হইবে না। পূর্বেই দেখিয়াছি যে, রুদ্ধতাপ-আয়তন-পরিবর্তনে কৃষ্ণ বিকিরণে $\lambda T=$ ধ্রুবক—এই কারণে ধ্রুবকটি λT-র (λ ও T-এর গুণফলের) কোন অপেক্ষক হইবে।

$$\therefore \quad u_\lambda d\lambda = \frac{A}{\lambda^5} f(\lambda T)\, d\lambda$$

ইহাই কৃষ্ণ বিকিরণে ভিনের শক্তি-বণ্টন সূত্র।

উত্তরমালা

প্রথম পরিচ্ছেদ

5. (i) $RT_i \ln \cdot \left(\dfrac{V_f - b}{V_i - b}\right)$

(ii) $RT_i \ln \cdot \left(\dfrac{V_f - b}{V_i - b}\right) + a\left(\dfrac{1}{V_f} - \dfrac{1}{V_i}\right)^*$

* (প্রশ্নে অন্তিম অবস্থায় উষ্ণতা $T_f = T_i$ ধর।)

6. $\dfrac{1}{1-\gamma}(P_f V_f - P_i V_i)$

7. $KT(-\frac{3}{8}L_o + L_o{}^2 \ln.2)$

দ্বিতীয় পরিচ্ছেদ

3. (i) হ্যাঁ (ii) হ্যাঁ (iii) না (iv) না (v) না।

4. (a) (i) $\frac{2}{3}$ (ii) $\frac{2}{3}$ (iii) $\frac{2}{3}$.

(b) (i) 0 (ii) $\frac{1}{3}$ (iii) $-\frac{4}{15}$

5. $\frac{13}{3}$ 6. পথ-নিরপেক্ষ নয়।

তৃতীয় পরিচ্ছেদ

9. 37·71 Joules. 10. 3·66 Joules.

11. 446·8 atmos. 12. 744 atmos.*

* (প্রশ্নে আয়তন 500c.c. $\beta = 5 \times 10^{-5}$ এবং $B = 1{\cdot}5 \times 10^{12}$ ধরিয়া লও।)

13. $\Delta\tau = 2{\cdot}16 \times 10^6$ dynes*

* (প্রশ্নে $\alpha = 1{\cdot}5 \times 10^{-5}/^\circ C$ এবং $Y = 2 \times 10^{12}$ dynes/cm^2 ধরিয়া লও।)

চতুর্থ পরিচ্ছেদ

9. 6310°K. 10. $\Delta T = 53{\cdot}6$°C. 11. −9·74°C/km.

ষষ্ঠ পরিচ্ছেদ

15. $\Delta T = 161{\cdot}6°C$.

16. 9670 cal. (প্রশ্নে খাদের উষ্ণতা 10°C এবং তাপ-প্রদায়কের উষ্ণতা 100°C হইবে।)

17. $T_1 = 117°C$; $T_2 = 52°C$. 18. না।

19. $Q_1 = 21428$ cal ; $Q_2 = 10714$ cal.

21. 92·3 Watts বা ·124 H. P.

22. 6·15 min.*

* (প্রশ্নে জলের পরিমাণ 9 gm-এর পরিবর্তে 9 kgm ধর। জলের উষ্ণতা 0°C এবং বায়ু-মাধ্যমের উষ্ণতা 20°C।)

23. $\eta/\eta_c = \frac{3}{5}$ 24. 3000 cal ; $\phi = {\cdot}5$.

25. 8·5 Watts ; 8 paise.

সপ্তম পরিচ্ছেদ

8. 1 cal/°C ; 1 cal/°C 9. 37·11 cal/°C

10. 46 cal/°C 11. ·236 cal/°C

12. 3·66 cal/°C (এন্ট্রপি বৃদ্ধি পাইবে।)

13. 18·6 cal/°C 15. 3·82 cal/°C

16. 2·2 cal/°C/mole. 17. ·25 cal/°C

18. 2·77 cal/°C

19. (a) ·75 cal/°C (b) ·75 cal/°C

অষ্টম পরিচ্ছেদ

4. (a) $\Delta U = 499$ cal ; $\Delta H = 539$ cal.
$\Delta S = 1{\cdot}44$ cal/°C ; $\Delta G = 0$.

11. (a) 17·2 cal/mole (তাপ বর্জন করিবে।)
$\Delta U = -16{\cdot}5$ cal.

(b) 2·57°C

12. (a) $4 \cdot 5$ Joules/kgm. ; (*b*) $36 \cdot 6$ cal/kgm.*

 * (প্রশ্নে $k_T = 8 \times 10^{-13}$ (dynes/cm^2)$^{-1}$ পড়িতে হইবে।)

 (c) $\Delta U = -148 \cdot 7$ Joules/kgm.

 (d) $\cdot 41°C$ (প্রশ্নে $c_p = \cdot 09$ cal/gm ধরিয়া লও।)

নবম পরিচ্ছেদ

7. $C_v = 6 \cdot 275$ cal/mole.

 $k_s = \cdot 557 \times 10^{-12}$ cm^2/dyne.

8. $\cdot 404R$ (উষ্ণতা $0°C$ ধরিয়া লও।)

12. $\Delta T = 61 \cdot 8°C$ এবং $\Delta T' = 211°C$. *

 * (প্রশ্নে $a = 13 \cdot 4 \times 10^5$ atmos × cm^6/mole পড়িতে হইবে।)

17. $273°K$. 18. $273 \cdot 16°K$. 20. (c) $2 \cdot 81°K$. *

 * (প্রশ্নে $C_H = 10^{-3} T^3$ Joules পড়িতে হইবে।)

দশম পরিচ্ছেদ

1. $81 \cdot 23°C$ (প্রশ্নে বেঞ্জিন বাষ্পের ঘনত্ব ·004 gm/cc. হইবে।)
2. $\cdot 036°C$/atmos. 4. $-1 \cdot 08$ cal. 5. $548 \cdot 5$ cal.
6. $327 \cdot 7$ cc. 7. $\cdot 0082°C$ (হ্রাস পাইবে)।
8. $2 \cdot 05$ gm/cc. 9. $\cdot 025°C$/atmos. (হ্রাস পাইবে)।
12. $\cdot 00712°C$.

একাদশ পরিচ্ছেদ

8. $56 \cdot 4\%$ 9. $67 \cdot 3\%$

দ্বাদশ পরিচ্ছেদ

4. $4 \cdot 66 \times 10^{-5}$ dynes/cm^2.
5. $4 \cdot 46 \times 10^{-11}$ atmosphere.

16. 6.89×10^{-12} watts.*

* (প্রশ্নে প্রতি সেকেণ্ডের পরিবর্তে প্রতি মিনিটে উষ্ণতা 35°C হ্রাস পায় ধরিতে হইবে।)

17. $I_1/I_2 = 69.2$.

18. 5728°K (প্রশ্নে $\sigma = \cdots\cdots/°K^4$ হইবে।) 22. 6170°K.

ত্রয়োদশ পরিচ্ছেদ

4. 336°K.

5. 1·14 Joule/mole-degree ; 2·74 Joule/mole-degree.

পারিভাষিক শব্দাবলী

Abscissa—ভুজ
Absolute scale—নিরপেক্ষ স্কেল, পরম স্কেল
Absolute value—পরম মান
Absoptivity—শোষিতাঙ্ক
Abstract science—বিমূর্ত বিজ্ঞান
Achromatic lens combination—অবর্ণ লেন্স সমবায়
Active mass—সক্রিয়-ভর
Accuracy—যথার্থতা
Adiabatic—রুদ্ধতাপ
Adiathermanous—তাপ-অন্তরক
Air damped—বাত্যাহত
Alkali metal—ক্ষার ধাতু
Alternate—একান্তর
Alternating field—পরিবর্তী বলক্ষেত্র
Analysing Nichol—বিশ্লেষক নিকল
Analytical form—বৈশ্লেষিক গঠন
Anisotropic—সমসারকগুণের অভাব
Aperture—উন্মেষ পথ
Approximate—স্থূল, আসন্ন
Arbitrary constant—অনির্দিষ্ট ধ্রুবক
Athermanous—তাপরোধী
Atomic heat—পারমাণবিক তাপ
Atomic weight—পারমাণবিক গুরুত্ব
Auxilliary—সহায়ক
Axis—অক্ষ
Azimuth—দিগংশ

Bearing—অক্ষনাভি
Binomial expansion—দ্বিপদ বিস্তৃতি
Bivariant system—দ্বিচল-তন্ত্র
Black body—কৃষ্ণ বস্তু
Black body radiation, Black radiation—কৃষ্ণ বিকিরণ
Boiler—"বয়লার"
Boiling point—স্ফুটনাঙ্ক
Brine—লবণোদক
Bulk modulus—আয়তন-বিকৃতি-গুণাংক

Calibration—ক্রমাঙ্কন
Calibrated—ক্রমাঙ্কিত
Cartesian—কার্তেজীয়
Cell—কোষ
Characteristic temperature—বৈশিষ্ট্য-সূচক উষ্ণতা

Charging stroke—গ্রহণের ঘাত
Chemical—রাসায়নিক
Chromosphere—বর্ণ মণ্ডল
Classical—সনাতন
Co-axial—সমাক্ষীয়
Co-latitude—অক্ষকোটি
Coefficient—গুণাংক, সহগ
Coefficient of performance—
—কৃতি-গুণাংক
Coefficient of linear expansion
—দৈর্ঘ্য-প্রসারণ-গুণাংক
Coefficient of volume expansion
—আয়তন-প্রসারণ-গুণাংক
Coil—কুণ্ডলী
Coil, Primary—মুখ্য কুণ্ডলী
Coil, Secondary—গৌণ কুণ্ডলী
Collimator—অক্ষিকারক যন্ত্র
Column—স্তম্ভ
Combustion chamber—দহন-
প্রকোষ্ঠ
Complimentary—পরিপূরক
Component—(রসায়ন) উপাদান
—(বলবিদ্যা) উপাংশ
Composite engine—যৌথ এঞ্জিন
Composition, chemical
—রাসায়নিক সংযুতি, রাসায়নিক
সংস্থিতি
Compression—সংনমন
Compressor—সংনমক
Compressibility—সংনম্যতা

Concept—মনন, ধারণা
Concentric—এককেন্দ্রিক
Condensation—ঘনীভবন
Condenser—শীতক
Conduction—পরিবহন
Configuration—বিন্যাস
Conical—শঙ্কু আকৃতির
Conservative field—সংরক্ষী-
বলক্ষেত্র
Constant—ধ্রুবক
Constant, universal—চিরন্তন
ধ্রুবক
Constraint—বাধ্যবাধকতা, বাধা
Convection—পরিচলন
Convex lens—উত্তল লেন্স
Co-ordinate—স্থানাঙ্ক
Corollary—অনুসিদ্ধান্ত
Correction—শুদ্ধি
Couple—দ্বন্দ্ব
Corresponding—প্রতিষঙ্গী
Crank—ক্র্যাঙ্ক
Critical temperature
—সন্ধি-উষ্ণতা, সঙ্কট-উষ্ণতা,
ক্রান্তিক উষ্ণতা
Cross section—প্রস্থচ্ছেদ
Crystal—কেলাস
Cylinder—স্তম্ভক

Data—উপাত্ত
Defination—সংজ্ঞা

Degenaracy— ?
Degeneration—অধঃপতন
Degenerated—অধঃপতিত
Degree of freedom—স্বাতন্ত্র্যমাত্রা
Demagnetisation—নিশ্চৌম্বকীকরণ
Demon—ভূত
Denominator—হর
Density—ঘনত্ব
Deviation—বিচ্যুতি
Diathermic wall—তাপপরিবাহী দেওয়াল
Diathermanous—তাপস্বচ্ছ
Differential—অবকল
Differntial, perfect/exact —সম্পূর্ণ অবকল, যথার্থ অবকল
Differential, imperfect —অসম্পূর্ণ অবকল
Diffusion—বিক্ষেপন, ব্যাপন
Diffuse radiation—বিক্ষিপ্ত বিকিরণ
Dilute solution—লঘু দ্রবণ
Dimension—ঘাত
Directional derivative —দিক্ অবকল গুণাংক
Directed radiation—দিক্ নির্দিষ্ট বিকিরণ
Discharge tube—নিঃস্রব নল
Displacement law—অতিক্রান্তি সূত্র
Disorder—বিশৃঙ্খলা
Dissociation—বিভাজন, বিয়োজন
Distribution formula—বণ্টন সূত্র
Dynamic equilibrium—গতিশীল সাম্যাবস্থা
Eccentric—উৎকেন্দ্রিক
Effect—ক্রিয়া, প্রভাব
Efficiency—যান্ত্রিক-দক্ষতা
Elasticity—স্থিতিস্থাপকতা
Electric spark—তড়িৎ-মোক্ষণ
Electrode—তড়িৎদ্বার
Electrolyte—তড়িৎ-বিশ্লেষ্য
Electromagnetic wave তড়িৎচুম্বকীয় তরঙ্গ
E. m. f. (electromotive force) তড়িচ্চালক বল
Emissive power—নিঃসরণ-ক্ষমতা
Emissivity— "
Empirical—প্রায়োগিক
Energy—শক্তি
Energy density—শক্তি-ঘনত্ব
Engine—এঞ্জিন
Engine, external combustion —বহির্দহন এঞ্জিন
Engine, internal combustion —অন্তর্দহন এঞ্জিন
Engineering science—কারিগরী বিজ্ঞান
Enthalpy—এন্‌থ্যালপি, মোট তাপ
Entropy—এন্‌ট্রপি
Equality—সমতা
Equation—সমীকরণ

Equilibrium—সাম্যাবস্থা, সাম্য
Equilibrium constant—সাম্য-ধ্রুবক
Equivalence—তুল্যতা
Evaporator—বাষ্পায়ন প্রকোষ্ঠ
Exclusion principle—অপবর্জন নীতি
Exhaust port—নির্গম দ্বার
Experimental—পরীক্ষালব্ধ
Exothermic—তাপ-উদ্‌গারী
Extension—সংযোজন

Factor—কারক
Fallacy—অনুপপত্তি
Far-infra-red—অবলোহিতের শেষ প্রান্ত
Film—স্তর
Finite—সসীম
Fly wheel—ঘূর্ণন চক্র
Formula—সূত্র
Free energy—মুক্ত শক্তি
Free expansion—মুক্ত প্রসারণ
Freezing point—হিমাঙ্ক
Friction—ঘর্ষণ
Function—অপেক্ষক
Function, continuous—সন্তত-অপেক্ষক
Function, state—অবস্থার অপেক্ষক

Gauge—'গেজ'
General theory—সাধারণ সূত্র
Graduated—অংশাঙ্কিত
Graph—লেখ
Gravitational—অভিকর্ষজ
Grid—ঝাঝরি
Ground state—অবম শক্তি-অবস্থা

Harmonic oscillator—পর্যাবৃত্ত দোলক
Heterogeneous—অ-সমসত্ত্ব
Heat of decomposition—বিভাজন তাপ
Heat of formation—সংগঠন তাপ
Heat of reaction—বিক্রিয়া তাপ
Homogeneous—সমসত্ত্ব
Homogeneous first degree equation—প্রথম ডিগ্রির সমমাত্রিক সমীকরণ
Horse power—অশ্ব-ক্ষমতা
Hydrostatic—উদ্‌স্থিতিক
Hysteresis—শৈথিল্য

Ignition temperature—জ্বলন-উষ্ণতা
Incandescent—ভাস্বর
Incorporate—অন্তর্বদ্ধ
Indistinguishability—অভিন্নতা মত
Indicator diagram—সূচক চিত্র
Infinite—অসীম

Infinitesimal—অণু-পরিমাণ, অতি ক্ষুদ্র
Infra-red—অবলোহিত
Inlet valve—প্রবেশ ভাল্‌ব
Insulated—অন্তরিত
Interference—ব্যতিচার
Intermolecular—আন্তঃ আণবিক
Interpretation—ব্যাখ্যা
Integer—পূর্ণ সংখ্যা
Integral—সমাকল
Integral, definite—নিশ্চিত সমাকল
Integrand—সমাকল্য
Integrating factor—সমাকল গুণিতক
Intensity—তীব্রতা
Intensity of illumination দীপন মাত্রা
Internal energy—আন্তর-শক্তি, অভ্যন্তরীণ শক্তি
Intermolecular vibration আন্তঃ-আণবিক কম্পন
Invariant system—নিশ্চল তন্ত্র
Inversion temperature—উৎক্রম উষ্ণতা, বিলোমক উষ্ণতা
Ionised—আয়নিত
Irreversible—অনুৎক্রমনীয়
Irreversibility—অনুৎক্রমনীয়তা
Isentropic—সমএনট্রপীয়
Isobaric—স্থির চাপ
Isochoric—স্থির আয়তন
Isolated system—বিচ্ছিন্ন তন্ত্র,
Isothermal—সমোষ্ণ
Isotropic—সমসারক

Jacket—বহিরাবরণ
Junction—সন্ধি

Kinetic theory—আণবিক গতিতত্ত্ব

Lapse rate—অতিপত্তি হার
Latent energy—আবদ্ধ শক্তি
Latent heat—লীন তাপ
Limiting value—প্রান্তিক মান
Linearly—সম হারে
Linear motion—রৈখিক গতি
Liquefaction—তরলীভবন
Longitudinal wave—অনুদৈর্ঘ্য তরঙ্গ
Lowest—অবম
Loop—ফাঁস

Macro state—চাক্ষুষ অবস্থা, বাহ্যিক অবস্থা
Magnetisation—চুম্বকীকরণ
Magnetic moment —চৌম্বক-ভ্রামক
Magnetic susceptibility চৌম্বক-গ্রাহিতা
Main shaft—মূল দণ্ড
Mass action, Law —ভর-ক্রিয়ার সূত্র
Mathematical—গাণিতিক

Mechanics—বলবিদ্যা
Mechanical work—যান্ত্রিক কার্য
Membrane—ঝিল্লি
Metastable equilibrium —দুঃস্থিত সাম্যাবস্থা
Micro state—আণবীক্ষণিক অবস্থা
Miscible liquid—মিশ্রণীয় তরল
Mode—ভূষক
Modulus of rigidity—কৃন্তন-গুণাংক
Molar concentration —আণব গাঢ়ত্ব
Molar internal energy —আণব আন্তর-শক্তি
Molar specific heat —আণব আপেক্ষিক তাপ
Mole-fraction—গ্রাম-অণু-ভগ্নাংশ, আণব ভগ্নাংশ
Molality—আণবিক গাঢ়ত্ব, আণবিকতা
Molecular weight—আণব ভর, আণবিক গুরুত্ব
Moment of Inertia—জাড্য-ভ্রামক
Monochromatic —একটি মাত্র কম্পাঙ্ক

Negative—ঋণাত্মক
Neutral point—উদাসীন বিন্দু
Node—নিস্পন্দ তল, নিস্পন্দ বিন্দু
Non-black radiation—অ-কৃষ্ণ বিকিরণ
Non-electrolyte—অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য
Non equilibrium—অ-সাম্যাবস্থা
Numerator—লব
Null point—নিস্পন্দ বিন্দু
Numerical integration —সাংখ্যিক সমাকলন

Objective—বস্তুনিষ্ঠ, অভিলক্ষ্য (আলোক বিজ্ঞান)
One variable system—একচল তন্ত্র
Ordinate—কোটি
Origin—মূল বিন্দু
Osmosis—অভিস্রবণ
Osmotic pressure—অভিস্রাবক চাপ
Outlet valve—নির্গম ভালব

Packet—তাড়া
Paddle wheel—ঘূর্ণন চক্র
Parabola—অধিবৃত্ত
Parabolic mirror—অধিবৃত্তীয় দর্পন
Paradox—কূট
Parameter—স্থিতিমাপ, চল
Parameter, extensive—ব্যাপক চল
Parameter, intensive—সংকীর্ণ চল
Partial pressure—আংশিক প্রেষ
Path dependent—পথ-নির্ভর
Penetrability—ভেদ্যতা
Perfect gas—আদর্শ গ্যাস
Perpetual motion—অবিরাম গতি
Phase—দশা

Phase change—দশান্তর
Photon—আলোক কণা, শক্তি কণা
Photosphere—আলোক মণ্ডল
Photoelectricity—আলোক-তড়িৎ-কণা
Physical change—ভৌত পরিবর্তন
Physical property—ভৌত ধর্ম
Physical science—ভৌত বিজ্ঞান
Plane polarised—তল সমবর্তিত
Polar angle—ধ্রুবীয় কোণ
Polarisation—সমবর্তন
Porous plug—সচ্ছিদ্র ঢাকনি
Position—অবস্থান
Positive—ধনাত্মক
Postulate—স্বীকার্য বিষয়
Potential—বিভব
Practical science—ফলিত বিজ্ঞান
Pressure—চাপ
Principle of conservation of energy—শক্তি-সংরক্ষণ-সূত্র
Principle of degradation of energy—শক্তির অবক্ষয় সূত্র
Principle of equipartition of energy—শক্তি-সমবণ্টন-সূত্র
Probability—সম্ভাব্যতা
Probability, mathematical—গাণিতিক সম্ভাব্যতা
Probability, thermodynamic—তাপগতীয় সম্ভাব্যতা
Pulley—কপিকল
Pure—বিশুদ্ধ
Pyrometry—পাইরোমিতি
Pyrometer—পাইরোমিটার
Property—ধর্ম

Qualitative—গুণগত
Quantitative—সংখ্যাগত
Quantum mechanics—কণা-বলবিদ্যা
Quasistatic—আপাত-সাম্যীয়

Radiation—বিকিরণ
Real gas—বাস্তব গ্যাস
Reaction—বিক্রিয়া
Reflection—প্রতিফলন
Reflectivity—প্রতিফলনাঙ্ক
Refraction—প্রতিসরণ
Refrigerator—হিমায়ক
Refrigerant—তাপ সংগ্রাহক
Regenerative cooling—পর্যায়ক্রমে শীতলীকরণ
Relative concentration—আপেক্ষিক গাঢ়ত্ব
Relative lowering—আপেক্ষিক অবনমন
Resistance—রোধ
Resistive force—প্রতিরোধী বল
Resonator—অনুনাদক
Reversible—উৎক্রমনীয়
Reversible cell—উৎক্রমনীয় কোষ

Reversible path—উৎক্রমণীয় পথ
Reversible process—উৎক্রমণীয় প্রক্রিয়া
Rotation—ঘূর্ণন
Rotating sector—ঘূর্ণায়মান বৃত্তকলা

Saturated—সম্পৃক্ত
Second order—দ্বিতীয় ক্রম
Sensitive—সুবেদী, সংবেদনশীল
Shell—খোলক
Single valued—এক মানের
Sink—খাদ, তাপগ্রাহক
Slice—পাত
Slide valve—গতিশীল ভাল্‌ভ্
Slope—নতি
Specific heat—আপেক্ষিক তাপ
Specific volume—আপেক্ষিক আয়তন
Spectrum—বর্ণালী
Spectrum, absorption—শোষণ বর্ণালী
Spectrum, band—পটি বর্ণালী
Spectrum, continuous—নিরবচ্ছিন্ন বর্ণালী
Spectrum, emission—নিঃসরণ বর্ণালী
Spectrum, line—রেখা বর্ণালী
Spectroscope—বর্ণালী-বীক্ষণ-যন্ত্র
Spin axis—ঘূর্ণন অক্ষ
Spiral tube—সর্পিল নল
Spontaneous—স্বতঃস্ফূর্ত
Solar constant—সৌর-ধ্রুবক
Solid angle—ঘনকোণ
Solute—দ্রাব
Solvent—দ্রাবক
Source—উৎস
Standard state—প্রমাণ অবস্থা
Standardisation—প্রমিতকরণ
Steam—বাষ্প
Steam chest—বাষ্প-প্রকোষ্ঠ
Strain—তডি
Strained wire—তত তার
Statistics—পরিসংখ্যান
Staistical—পরিসাংখ্যিক
Statistical mechanics—পরিসংখ্যান বলবিদ্যা
Statistical thermodynamics—পরিসংখ্যান তাপগতিতত্ত্ব
Stationary orbit—স্থির কক্ষ
Stop cock—বায়ু-নিরুদ্ধ চাবি
Stress—পীড়ন
Stroke—ঘাত
Sublimation—ঊর্ধ্বপাতন
Subscript—পাদাংক
Suction stroke—গ্রহণের ঘাত
Super cooled—অতিশীতলীকৃত
Super heated—অতিতাপিত
Surface brightness—পৃষ্ঠ-ঔজ্জ্বল্য
Surface emitter—পৃষ্ঠ-উৎস, পৃষ্ঠ-বিকিরক

Surface tension—পৃষ্ঠ-টান
Symbol—সংকেত চিহ্ন
System—তন্ত্র

Tangential component—স্পার্শক উপাংশ
Telescope—দূরবীক্ষণ যন্ত্র
Temperature—উষ্ণতা
Tension—টান
Theorem—উপপাদ্য
Theoretical—তত্ত্বীয়
Thermal conductivity—তাপ পরিবাহিতাঙ্ক
Thermo couple—তাপযুগ্ম
Thermal energy—তাপীয় শক্তি
Thermal equilibrium—তাপীয় সাম্য
Thermal radiation—উষ্ণতাজাত-বিকিরণ
Thermodynamics—তাপগতিতত্ত্ব
Thermostat—তাপস্থাপী
Throttling process—নিরুদ্ধ প্রক্রিয়া
Torsional rigidity—মোচড়ীয় দৃঢ়তা
Torsion head—ব্যাবর্ত শির
Transmitivity—সংবহিতাঙ্ক
Transverse wave—তির্যক্ তরঙ্গ
Triple point—ত্রৈধ বিন্দু
Turbulent motion—অশান্ত গতি
Two variable system—দ্বিচল তন্ত্র

Unbalanced force—অসম বল, অপ্রশমিত বল
Unidirectional—একমুখী
Universe—বিশ্ব ব্রহ্মাণ্ড

Vacuum—অসীম শূন্য
Valency—যোজ্যতা
Variable—চল
Variable, independent—নিরপেক্ষ চল
Variance—নির্ণায়ক
Vibration—দোলন, কম্পন
Vibrational energy—দোলন-শক্তি
Virtual change—কাল্পনিক পরিবর্তন
Virtual equilibrium—কল্পিত সাম্য
Viscosity—সান্দ্রতা
Volume—আয়তন

Water equivalent—জলসম
Wave—তরঙ্গ
Wave length—তরঙ্গদৈর্ঘ্য
Width—বিস্তার
Work—কার্য
Work, internal—আন্তর-কার্য
Work, external—বহিঃ কার্য
Working substance—কার্যকরী তন্ত্র
Working stroke—কার্যকরী ঘাত

Zero—শূন্য
Zeroth Law—আদি সূত্র